



التطبيق التفاعلى
للتعلم عن بعد

إعداد
صابر حكيم

كتاب الشرح



الصف 3 الثانوى



2022

بطاقة فهرسة

فهرسة أثناء النشر إعداد الهيئة العامة لدار الكتب والوثائق القومية
إدارة الشئون الفنية

سلسلة الامتحان فى الكيمياء - إعداد / صابر حكيم

ط١ - القاهرة : الدولية للطبع والنشر والتوزيع ، ٢٠٢٢

(٢ مج) سلسلة الامتحان

«للصف الثالث الثانوى»

تدمك : ٢ - ٧٥٨ - ٤٧٥ - ٩٧٧ - ٩٧٨

١- الكيمياء - تعليم وتدريس.

٢- التعليم الثانوى.

أ. العنوان ب. السلسلة

٥٤٠,٧

رقم الإيداع ١٩٤٦٥ / ٢٠٢١



مقدمـــة

انطلاقًا من اهتمامنا المتزايد بتقديم كل ما هو جديد كان شغلنا الشاغل

إعداد كتاب فى مادة الكيمياء للصف الثالث الثانوى

يتماشى مع المنهج المطور، ويكون مناسبًا للمذاكرة يومًا بيوم،

ولتحقيق السيطرة العلمية على المادة قدمنا :

كتاب الشرح :

- **ملون يعرض المادة العلمية مدعمة بالصور والأشكال والجداول.**
- **مقسم أبوابه إلى دروس.**

وكل ما نتمناه أن يحقق هذا المؤلَّف الفائدة المرجوة لطرفى العملية التعليمية :

الطالب و المعلم

سياستنا	تحديث، وتطوير مستمر.
هدفنــا	تفوق، وليس مجرد نجاح.
شعارنــا	معنا دائمًا فى المقدمة.

والله ولىُّ التوفيق

أسرة سلسلة الامتحان



جديد

معاك
Ma3ak App

التطبيق التفاعلى للتعلُّم عن بُعد

استمتع

بتجربة التعلم التفاعلى لجميع المواد الدراسية
واحصل مجانًا على جميع مزايا التطبيق من...





كيفية استخدام التطبيق

١
قُم بتنزيل التطبيق من
GET IT ON Google Play

٢
قُم بإنشاء
الحساب الخاص بك

٣
أدخل كودك الشخصى
"الموجود فى ظهر الغلاف"
أو امسح علامة الباركود
من خلال التطبيق

حساب طالب

- شرح الدروس بأحدث وسائل الإيضاح.
- اختبارات وامتحانات تفاعلية.
- تقارير وإحصائيات.
- اسأل الامتحان - المعاصر
- ألعاب وأنشطة تعليمية.
- مزايا متعددة طوال العام.

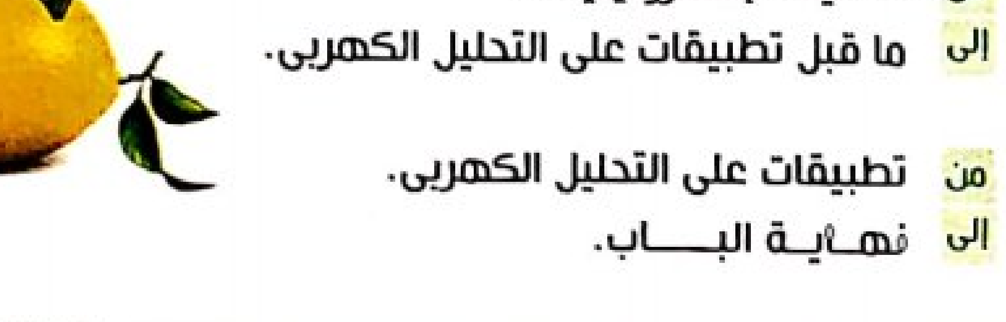
حساب ولى أمر

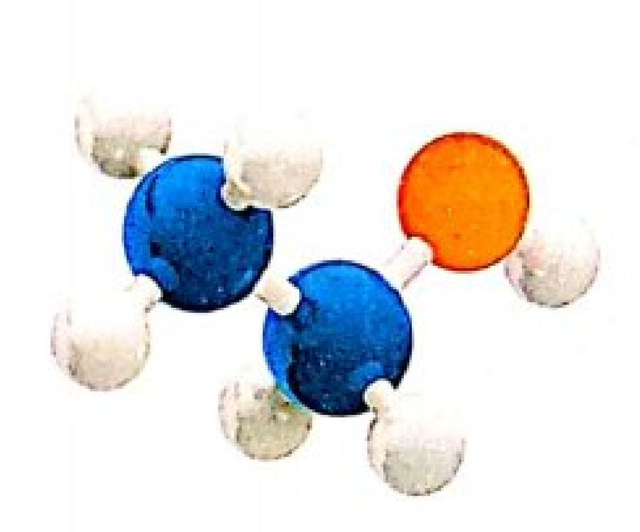
- تابع مستوى أولادك من خلال تقارير أنشطتهم على التطبيق.
- تعرَّف على كل جديد فى العملية التعليمية.

حساب معلم

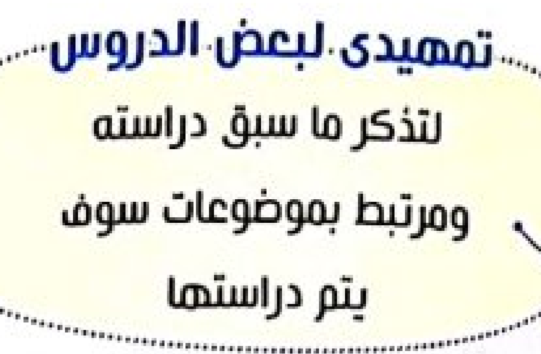
- تواصل مع مجموعة من طلابك وأرسل لهم مواد تعليمية واختبارات خاصة بك.
- قيِّم مستوى طلابك من خلال متابعة أنشطتهم وتواصلهم المباشر معك.

محتويات الكتاب





Guidebook



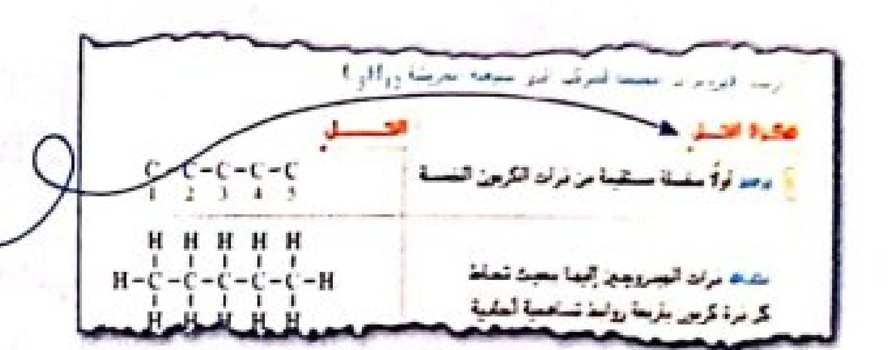
تمهيدى لبعض الدروس

لتذكر ما سبق دراسته ومرتبط بموضوعات سوف يتم دراستها



فكرة الحل

لتوضيح الأفكار التى تبنى عليها بعض الأسئلة



سؤال ؟ وجواب

للتأكيد على بعض المعلومات بعرضها فى صورة أسئلة



أداء ذاتى

للتأكد من فهمك واستيعابك لبعض أجزاء الدرس

QR Code

لمشاهدة ڤيديوهات التجارب العلمية على المنهج من خلال استخدام تطبيق QR Code





ملخص للقوانين

للتأكيد على فهمك وتوضيح العلاقة بين القوانين

البــاب 1

العناصر الانتقالية

الدرس الأول
من: بدايـــة البـــاب.
إلى: ما قبل الخصائص العامة لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى.

الدرس الثانى
من: الخصائص العامة لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى.
إلى: ما قبـل فلـز الحـديد.

الدرس الثالث
من: فلـــز الحـديـــد.
إلى: ما قبل خواص الحديـد.

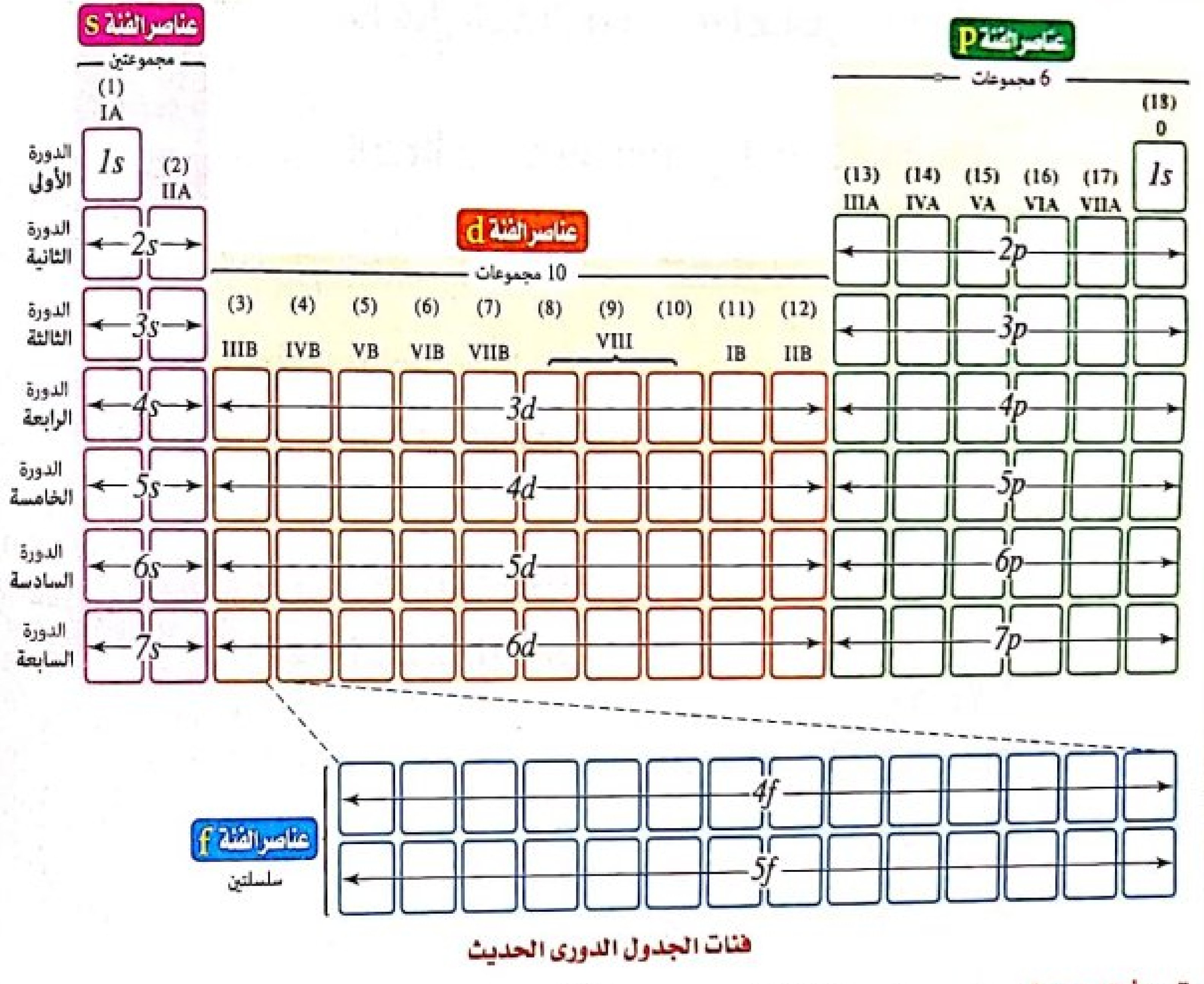
الدرس الرابع
من: خواص الحديـد.
إلى: نهايـة البـاب.



الجدول الدورى الحديث

- **يتكون الجدول الدورى الحديث (الطويل) من :**
  - 7 دورات أفقية.
  - 18 مجموعة رأسية.
- **يقسم الجدول الدورى الحديث إلى**
  أربع فئات رئيسية، هى : ١ الفئة s ٢ الفئة p ٣ الفئة d ٤ الفئة f
- **ترتب العناصر فى الجدول الدورى الحديث تصاعديًا**، حسب :
  - أعدادها الذرية.
  - طريقة ملء مستويات الطاقة الفرعية بالإلكترونات تبعًا لمبدأ البناء التصاعدى.

  بحيث يزيد كل عنصر عن العنصر الذى يسبقه فى نفس الدورة بإلكترون واحد.



فئات الجدول الدورى الحديث

- **تبدأ كل دورة** بملء مستوى طاقة رئيسى جديد بالإلكترونات، ويتتابع ملء مستويات الطاقة الفرعية التى يتكون منها مستوى الطاقة الرئيسى حتى نصل إلى العنصر الأخير (الغاز الخامل) فى هذه الدورة والذى تكون جميع مستويات الطاقة فيه تامة الامتلاء بالإلكترونات.

- تصنف عناصر الجدول الدورى الحديث إلى **أربعة أنواع**، وهى :

١ العناصر النبيلة
٢ العناصر الممثلة
٣ العناصر الانتقالية الرئيسية
٤ العناصر الانتقالية الداخلية

1A 2A 3B ---------- 2B 3A ------- 7A 0

أنواع عناصر الجدول الدورى

أعداد الكم

- يلزم لتحديد طاقة الإلكترون فى الذرة معرفة **أعداد الكم الأربعة** التى تصفه، وهى :

١ عدد الكم الرئيسى (n) :

- **يستخدم فى تحديد رتبة مستويات الطاقة الرئيسية** «عددها 7 فى أثقل الذرات المعروفة وهى فى الحالة المستقرة».

٢ عدد الكم الثانوى (l) :

- **يستخدم فى تحديد مستويات الطاقة الفرعية** فى كل مستوى طاقة رئيسى.

٣ عدد الكم المغناطيسى (m_l) :

- **يستخدم فى تحديد عدد أوربيتالات** كل مستوى طاقة فرعى.
- لا يتسع أى أوربيتال لأكثر من $2e^-$

المستوى الفرعى	s	p	d	f
عدد الأوربيتالات	1	3	5	7
السعة الإلكترونية	2	6	10	14

٤ عدد الكم المغزلى (m_s) :

- يستخدم فى تحديد **نوعية حركة الإلكترون** حول محوره فى الأوربيتال (الحركة المغزلية للإلكترون)، سواء كان :
  - **مع اتجاه** حركة عقارب الساعة (↑).
  - **ضد اتجاه** حركة عقارب الساعة (↓).
- **ينشأ عن** دوران (غزل) الإلكترون حول محوره فى اتجاه معين مجال مغناطيسى يتجاذب مع المجال المغناطيسى الخارجى.

N S
S N
e⁻ e⁻

الحركة المغزلية للإلكترون الأوربيتال الواحد

- يوجد للأوربيتال الواحد **ثلاثة احتمالات مختلفة** كما يتضح فيما يلى :

أوربيتال فارغ	أوربيتال **نصف ممتلئ**، يحتوى على إلكترون واحد	أوربيتال **تام الامتلاء**، يحتوى على إلكترونين، فى حالة ازدواج **(غزل معاكس)**
□	↑	↑↓

قواعد توزيع الإلكترونات

هناك ثلاث قواعد يتم على أساسها التوزيع الإلكترونى فى الذرة، يهمنا منها تذكر :

١ مبدأ البناء التصاعدى
٢ قاعدة هوند

١ مبدأ البناء التصاعدى

* ينص **مبدأ البناء التصاعدى** على أنه لابد للإلكترونات أن تملأ مستويات الطاقة الفرعية ذات الطاقة المنخفضة أولًا، ثم المستويات الفرعية ذات الطاقة الأعلى.

- ترتب مستويات الطاقة الفرعية تصاعديًا تبعًا للطاقة، **كالتالى** :

$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s$ ......

- وحيث أن ذرات الغازات الخاملة تتميز **باكتمال جميع مستويات الطاقة فيها** بالإلكترونات فإنه يمكن التعبير عن التوزيع الإلكترونى للعناصر تبعًا **لأقرب غاز خامل** يسبقها فى الجدول الدورى الحديث.

1s
2s 2p
3s 3p 3d
4s 4p 4d 4f
5s 5p 5d 5f
6s 6p 6d
7s 7p

طريقة مبسطة لملء مستويات الطاقة الفرعية وذلك تبعًا لاتجاه الأسهم

- الجدول التالى يوضح الغازات الخاملة ومستوى الطاقة الفرعى s الذى يلى كل منها فى كل دورة جديدة :

الغاز الخامل	$_{2}He$	$_{10}Ne$	$_{18}Ar$	$_{36}Kr$	$_{54}Xe$	$_{86}Rn$
المستوى الفرعى الذى يليه مباشرةً	2s	3s	4s	5s	6s	7s

- الجدول التالى يوضح التوزيع الإلكترونى لبعض العناصر تبعًا لـ :

١ مبدأ البناء التصاعدى
٢ أقرب غاز خامل يسبق العنصر فى الجدول الدورى

العنصر	التوزيع الإلكترونى تبعًا لمبدأ البناء التصاعدى	التوزيع الإلكترونى تبعًا لأقرب غاز خامل
الكلور $_{17}Cl$	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^5$ (10 e⁻)	$[Ne], 3s^2, 3p^5$
الحديد $_{26}Fe$	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^6$ (18 e⁻)	$[Ar], 4s^2, 3d^6$
الكادميوم $_{48}Cd$	$1s^2 . 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}, 4p^6, 5s^2, 4d^{10}$ (36 e⁻)	$[Kr], 5s^2, 4d^{10}$
الباريوم $_{56}Ba$	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}, 4p^6, 5s^2, 4d^{10}, 5p^6, 6s^2$ (54 e⁻)	$[Xe], 6s^2$

٢ قاعدة هوند

★ تنص **قاعدة هوند** على أنه لا يحدث ازدواج لإلكترونين فى أوربيتال مستوى فرعى معين إلا بعد أن تشغل أوربيتالاته فرادى أولًا.

◄ **الجدول التالى يوضح التوزيع الإلكترونى لبعض العناصر تبعًا لقاعدة هوند :**

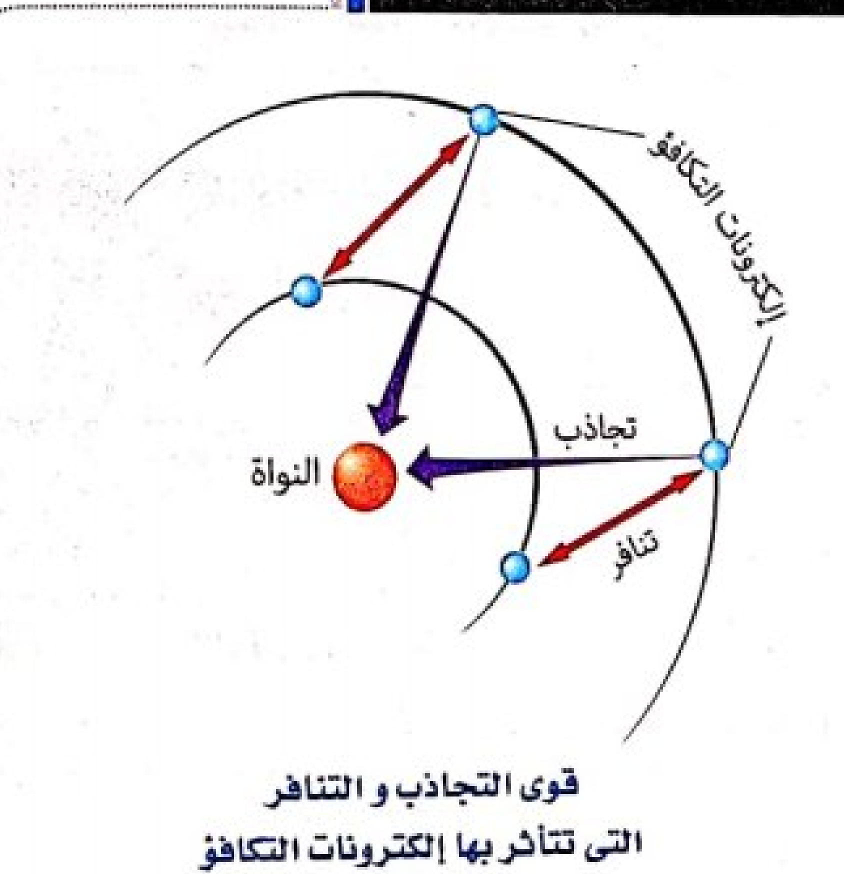
العنصر	$_{7}N$	$_{8}O$	$_{28}Ni$
التوزيع الإلكترونى	$1s^2$ ⇅ ، $2s^2$ ⇅ ، $2p^3$ ↑ ↑ ↑	$1s^2$ ⇅ ، $2s^2$ ⇅ ، $2p^4$ ⇅ ↑ ↑	$4s^2$ ⇅ ، $3d^8$ ⇅ ⇅ ⇅ ↑ ↑
	$1s^2, 2s^2, 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^1$	$1s^2, 2s^2, 2p_x^2, 2p_y^1, 2p_z^1$	$[Ar], 4s^2, 3d^8$

◄ **تصبح الذرة أكثر استقرارًا، عندما تكون أوربيتالات المستويات الفرعية الخارجية لها فى إحدى الحالات الآتية :**



مفهوم شحنة النواة الفعالة (Z-effect)

◄ لا تتأثر إلكترونات التكافؤ فى أى ذرة بشحنة النواة كاملة (شحنة بروتونات النواة)، حيث تحجب الإلكترونات الداخلية بالمدارات المكتملة جزء من تلك الشحنة عن إلكترونات التكافؤ، وتسمى الشحنة الفعلية التى يتأثر بها أى إلكترون بشحنة النواة الفعالة Z-effect



قوى التجاذب و التنافر
التى تتأثر بها إلكترونات التكافؤ

جهد التأين (طاقة التأين)

◄ إذا اكتسبت الذرة – وهى فى حالتها الغازية – مقدارًا محدودًا من الطاقة، فإن الإلكترونات تثار وتنتقل إلى مستويات طاقة أعلى، أما إذا كان مقدار الطاقة المكتسبة كبير، فإن أضعف الإلكترونات ارتباطًا بالنواة يتحرر، وتصبح الذرة أيونًا موجبًا ويسمى الحد الأدنى من هذه الطاقة بجهد التأين.

◄ **ويكون لذرة العنصر الواحد أكثر من جهد تأين، فمثلًا هناك :**

جهد التأين الأول	جهد التأين الثانى	جهد التأين الثالث
يؤدى إلى تكوين أيون يحمل **شحنة واحدة موجبة**	يؤدى إلى تكوين أيون يحمل **شحنتين موجبتين**	يؤدى إلى تكوين أيون يحمل **ثلاث شحنات موجبة**
$M_{(g)} + Energy \longrightarrow M^{+}_{(g)} + e^-, \Delta H = (+)$	$M^{+}_{(g)} + Energy \longrightarrow M^{2+}_{(g)} + e^-, \Delta H = (+)$	$M^{2+}_{(g)} + Energy \longrightarrow M^{3+}_{(g)} + e^-, \Delta H = (+)$

جهد التأين الأول < جهد التأين الثانى < جهد التأين الثالث

أعداد التأكسد

◄ **يمثل عدد تأكسد العنصر الشحنة الكهربية (الموجبة أو السالبة)** التى تبدو على الأيون أو الذرة فى المركب.

◄ تتميز العناصر الانتقالية بتعدد حالات تأكسدها، وتحسب بدلالة أعداد التأكسد المعروفة لباقى العناصر فى المركب.

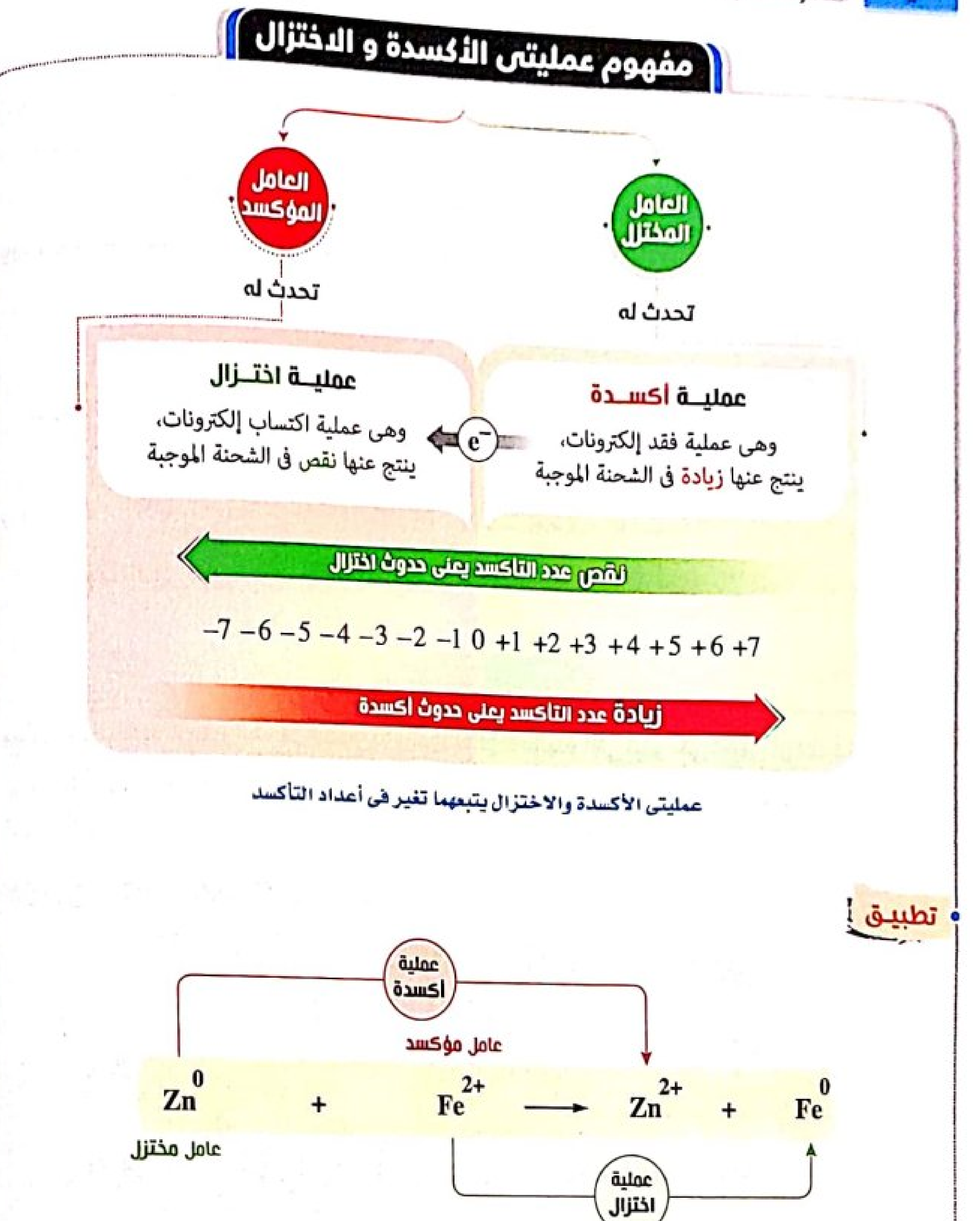
تطبيق تعدد حالات تأكسد المنجنيز

$_{25}Mn : [Ar], 4s^2, 3d^5$

⇅ | ↑ ↑ ↑ ↑ ↑

مثال	التوزيع الإلكترونى	4s ، 3d	حالة التأكسد
MnO	$Mn^{2+} : [Ar], 4s^0, 3d^5$	☐ ، ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	+2
Mn_2O_3	$Mn^{3+} : [Ar], 4s^0, 3d^4$	☐ ، ↑ ↑ ↑ ↑ ☐	+3
MnO_2	$Mn^{4+} : [Ar], 4s^0, 3d^3$	☐ ، ↑ ↑ ↑ ☐ ☐	+4
K_2MnO_4	$Mn^{6+} : [Ar], 4s^0, 3d^1$	☐ ، ↑ ☐ ☐ ☐ ☐	+6
$KMnO_4$	$Mn^{7+} : [Ar], 4s^0, 3d^0$	☐ ، ☐ ☐ ☐ ☐ ☐	+7

مفهوم عمليتى الأكسدة و الاختزال



عمليتى الأكسدة والاختزال يتبعهما تغير فى أعداد التأكسد



الباب 1 الدرس الأول

من بدايـــة البـــاب

إلى ما قبل الخصائص العامة لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى

سبق لك فى العام السابق دراسة عناصر

- الفئة p التى تشغل يمين الجدول الدورى
- الفئة s التى تشغل يسار الجدول الدورى

وسوف نتناول فى هذا العام دراسة

العناصر الانتقالية

التى تشغل **المنطقة الوسطى** من الجدول بين عناصر الفئتين (s) ، (p)

العناصر الانتقالية

- عدد العناصر الانتقالية أكثر من 60 عنصرًا، أى أكثر من نصف عدد العناصر المعروفة.
- تنقسم العناصر الانتقالية إلى قسمين رئيسيين، هما :
  - **العناصر الانتقالية الرئيسية.**
  - **العناصر الانتقالية الداخلية.**

عناصر الفئة s: (1) IA ، (2) IIA

عناصر الفئة p: (13) IIIA ، (14) IVA ، (15) VA ، (16) VIA ، (17) VIIA ، (18) 0

العناصر الانتقالية الرئيسية – عناصر الفئة d

(3) IIIB	(4) IVB	(5) VB	(6) VIB	(7) VIIB	(8) VIII	(9) VIII	(10) VIII	(11) IB	(12) IIB
21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn
39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd
57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg
89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn

العناصر الانتقالية الداخلية – عناصر الفئة f

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

موقع العناصر الانتقالية فى الجدول الدورى

- وسوف نكتفى بدراسة **العناصر الانتقالية الرئيسية.**

العناصر الانتقالية الرئيسية «عناصر الفئة (d)»

- **تتكون الفئة (d) من 10** أعمدة رأسية، **لأنه** يتتابع فيها امتلاء المستوى الفرعى (d) الذى يتكون من 5 أوربيتالات تتسع لعشرة إلكترونات.
- **تميز أرقام مجموعاتها** بالحرف **B** «باستثناء المجموعة الثامنة VIII التى تتكون من 3 أعمدة رأسية وهى المجموعات (8) ، (9) ، (10)».

رقم المجموعة	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII	VIII	VIII	IB	IIB
التوزيع الإلكترونى لعناصرها	$ns^2, (n-1)d^1$	$ns^2, (n-1)d^2$	$ns^2, (n-1)d^3$	$ns^1, (n-1)d^5$	$ns^2, (n-1)d^5$	$ns^2, (n-1)d^6$	$ns^2, (n-1)d^7$	$ns^2, (n-1)d^8$	$ns^1, (n-1)d^{10}$	$ns^2, (n-1)d^{10}$

- **تختلف المجموعة الثامنة VIII** عن باقى مجموعات الجدول الدورى الحديث، **لأن** التشابه بين عناصرها الأفقية يكون أكثر من التشابه بين عناصرها الرأسية.
- **تقسم العناصر الانتقالية الرئيسية** إلى أربع سلاسل أفقية – تتضمن كل سلسلة منها 10 عناصر – وهى :

	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII	VIII	VIII	IB	IIB
السلسلة الانتقالية الأولى	Sc $3d^1$	Ti $3d^2$	V $3d^3$	Cr $3d^5$	Mn $3d^5$	Fe $3d^6$	Co $3d^7$	Ni $3d^8$	Cu $3d^{10}$	Zn $3d^{10}$
السلسلة الانتقالية الثانية	Y $4d^1$	Zr $4d^2$	Nb $4d^3$	Mo $4d^5$	Tc $4d^5$	Ru $4d^6$	Rh $4d^7$	Pd $4d^8$	Ag $4d^{10}$	Cd $4d^{10}$
السلسلة الانتقالية الثالثة	La $5d^1$	Hf $5d^2$	Ta $5d^3$	W $5d^5$	Re $5d^5$	Os $5d^6$	Ir $5d^7$	Pt $5d^8$	Au $5d^{10}$	Hg $5d^{10}$
السلسلة الانتقالية الرابعة	Ac $6d^1$	Rf $6d^2$	Db $6d^3$	Sg $6d^5$	Bh $6d^5$	Hs $6d^6$	Mt $6d^7$	Ds $6d^8$	Rg $6d^{10}$	Cn $6d^{10}$

السلاسل الأفقية للعناصر الانتقالية الرئيسية

١ السلسلة الانتقالية الأولى :

* يتتابع فيها امتلاء المستوى الفرعى $3d$
* تقع فى الدورة الرابعة.
* تبدأ بعنصر السكانديوم $_{21}Sc$ $(..., 4s^2, 3d^1)$ وتنتهى بعنصر الخارصين $_{30}Zn$ $(..., 4s^2, 3d^{10})$.

٢ السلسلة الانتقالية الثانية :

* يتتابع فيها امتلاء المستوى الفرعى $4d$
* تقع فى الدورة الخامسة.
* تبدأ بعنصر اليتريوم $_{39}Y$ $(..., 5s^2, 4d^1)$ وتنتهى بعنصر الكادميوم $_{48}Cd$ $(..., 5s^2, 4d^{10})$.

٣ السلسلة الانتقالية الثالثة :

* يتتابع فيها امتلاء المستوى الفرعى $5d$
* تقع فى الدورة السادسة.
* تبدأ بعنصر اللانثانيوم $_{57}La$ $(..., 6s^2, 5d^1)$ وتنتهى بعنصر الزئبق $_{80}Hg$ $(..., 6s^2, 4f^{14}, 5d^{10})$.

٤ السلسلة الانتقالية الرابعة :

* يتتابع فيها امتلاء المستوى الفرعى $6d$
* تقع فى الدورة السابعة.

السلسلة الانتقالية الأولى

- **تشمل** هذه السلسلة 10 عناصر، هم :

Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30

موقع السلسلة الانتقالية الأولى فى الجدول الدورى

- **الجدول التالى يوضح النسب المئوية لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى فى القشرة الأرضية :**

العنصر الانتقالى	السكانديوم $_{21}Sc$	التيتانيوم $_{22}Ti$	الفانديوم $_{23}V$	الكروم $_{24}Cr$	المنجنيز $_{25}Mn$	الحديد $_{26}Fe$	الكوبلت $_{27}Co$	النيكل $_{28}Ni$	النحاس $_{29}Cu$	الخارصين $_{30}Zn$
النسبة الوزنية فى القشرة الأرضية	0.0005%	0.6%	0.02%	0.04%	0.1%	5.1%	0.002%	0.008%	0.007%	0.0001%

الأهمية الاقتصادية لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى

- رغم أن عناصر السلسلة الانتقالية الأولى – مجتمعة – **تشكل أقل من** 7% من وزن القشرة الأرضية، إلا أن أهميتها الاقتصادية كبيرة.
- **وفيما يلى خصائص واستخدامات عناصر السلسلة الانتقالية الأولى :**

١ عنصر السكانديوم $(_{21}Sc)$ Scandium

خصائصه

- يوجد بكميات صغيرة جدًا موزعة على نطاق واسع من القشرة الأرضية.

استخداماته

1. يضاف السكانديوم إلى مصابيح أبخرة الزئبق، المستخدمة فى التصوير التليفزيونى الليلى، وذلك لإنتاج ضوء عالى الكفاءة، يشبه ضوء الشمس.
2. يستخدم السكانديوم فى صناعة طائرات الميج المقاتلة، لأن عند إضافة نسبة ضئيلة منه إلى الألومنيوم تتكون سبيكة تتميز بخفتها وشدة صلابتها.



يضاء معبد الأقصر ليلًا بمصابيح أبخرة الزئبق

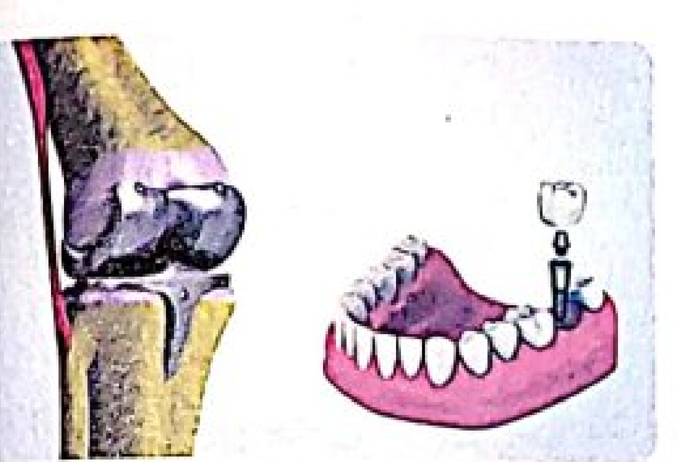
٢ عنصر التيتانيوم $(_{22}Ti)$ Titanium

خصائصه

- شديد الصلابة كالحديد الصلب ولكنه أقل منه كثافة.
- يحافظ على قوته ومتانته فى درجات الحرارة العالية.

استخداماته

1. يستخدم التيتانيوم فى عمليات زراعة الأسنان والمفاصل الصناعية، **لأنه** صلب والجسم لا يلفظه ولا يسبب أى نوع من التسمم.
2. تستخدم سبائك التيتانيوم مع الألومنيوم فى صناعة الطائرات والمركبات الفضائية، **لأنه** يحافظ على متانته فى درجات الحرارة المرتفعة، فى الوقت الذى تنخفض فيه متانة الألومنيوم فى حال استخدامه بمفرده.

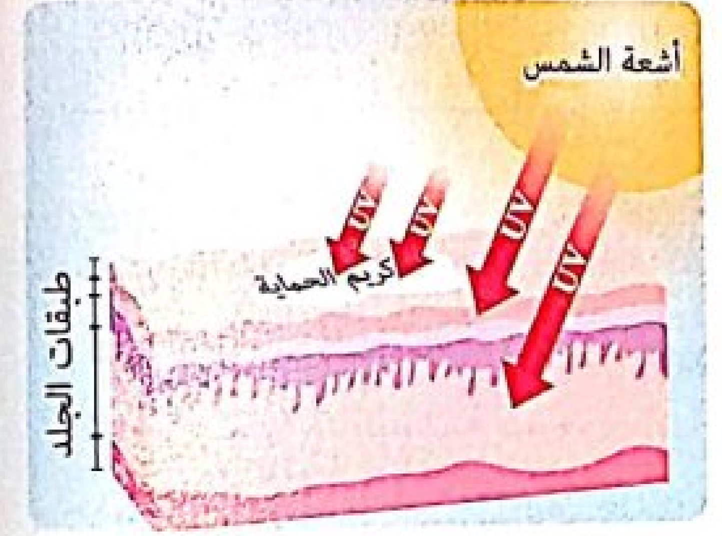


يستخدم التيتانيوم فى عمليات زراعة الأسنان والمفاصل الصناعية

أهم مركباته

ثانى أكسيد التيتانيوم (TiO_2)

الذى يدخل فى تركيب مستحضرات الحماية من أشعة الشمس، **لأن** دقائقه النانوية تمنع وصول الأشعة فوق البنفسجية (UV) للجلد.



تمنع مستحضرات الحماية من أشعة الشمس وصول الأشعة فوق البنفسجية للجلد

٣ عنصر الفانديوم $(_{23}V)$ Vanadium

استخداماته

- يستخدم الفانديوم فى صناعة زنبركات السيارات، **لأن** عند إضافة نسبة ضئيلة منه إلى الصلب تتكون سبيكة تتميز بقساوتها العالية وقدرتها الكبيرة على مقاومة التآكل.

تستخدم سبيكة الصلب مع الفانديوم فى صناعة زنبركات السيارات

أهم مركباته

خامس أكسيد الفانديوم (V_2O_5) الذى يستخدم كـ :

1. صبغ فى صناعة السيراميك والزجاج.
2. عامل حفاز فى صناعة المغناطيسات فائقة التوصيل.
3. عامل حفاز فى تحضير حمض الكبريتيك **بطريقة التلامس.**

٤ عنصر الكروم $(_{24}Cr)$ Chromium

خصائصه

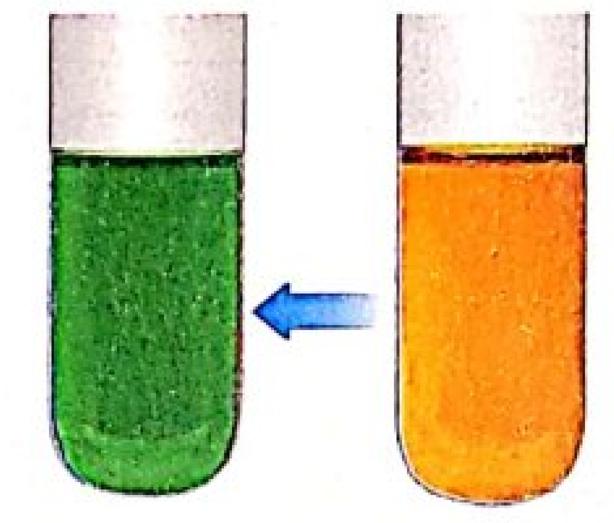
- يقاوم الكروم فعل العوامل الجوية (عوامل الصدأ والتآكل) رغم أنه على درجة عالية من النشاط الكيميائى، **لتكوّن** طبقة غير مسامية من الأكسيد على سطحه تمنع استمرار تفاعله مع أكسجين الهواء الجوى، حيث أن حجم جزيئات الأكسيد يكون أكبر من حجم ذرات العنصر نفسه.

استخداماته

- يستخدم الكروم فى طلاء المعادن و دباغة الجلود.

أهم مركباته

المركب	الاستخدام
أكسيد الكروم (III) (Cr_2O_3)	يستخدم فى صناعة الأصباغ
ثانى كرومات البوتاسيوم $(K_2Cr_2O_7)$	يستخدم كمادة مؤكسدة



يتحول لون ثانى كرومات البوتاسيوم البرتقالى إلى اللون الأخضر عند أكسدة الكحول الإيثيلى

٥ عنصر المنجنيز Manganese ($_{25}Mn$)

خصائصه

- عنصر شديد الهشاشة وهو فى حالته النقية، لذا يستخدم دائمًا فى صورة سبائك أو مركبات.

استخداماته

1. تستخدم سبائك الحديد مع المنجنيز فى صناعة خطوط السكك الحديدية، لأنها أصلب من الصلب.
2. تستخدم سبائك الألومنيوم مع المنجنيز فى صناعة عبوات المشروبات الغازية، لمقاومتها للتآكل.

تستخدم سبائك الحديد مع المنجنيز فى صناعة خطوط السكك الحديدية

أهم مركباته

المركب	الاستخدام
ثانى أكسيد المنجنيز (MnO_2)	* يستخدم كعامل مؤكسد قوى، يدخل فى صناعة العمود الجاف. * يستخدم كعامل حفاز فى تفاعل انحلال فوق أكسيد الهيدروجين H_2O_2
برمنجنات البوتاسيوم ($KMnO_4$)	* يستخدم كعامل مؤكسد وكمادة مطهرة.
كبريتات المنجنيز (II) ($MnSO_4$)	* يستخدم كمبيد للفطريات.

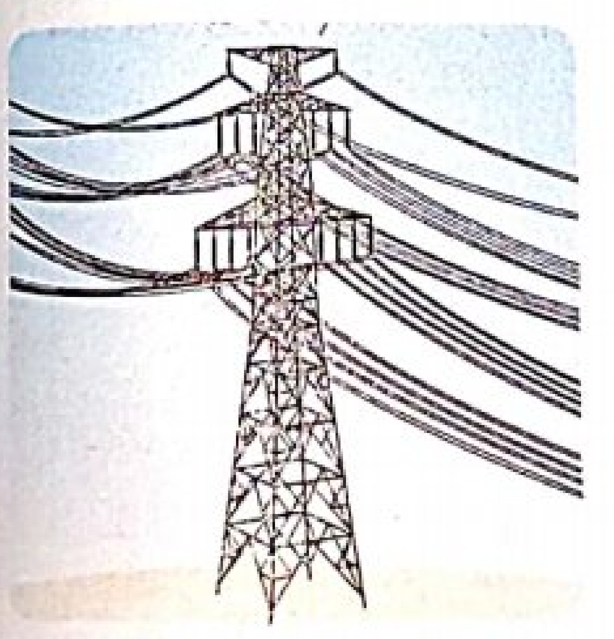
مركز — مخفف

محلول برمنجنات البوتاسيوم البنفسجى

٦ عنصر الحديد Iron ($_{26}Fe$)

استخداماته

1. يستخدم الحديد فى صناعة :
   - الخرسانات المسلحة.
   - أبراج الكهرباء.
   - مواسير البنادق والمدافع.
   - الأدوات الجراحية.
   - السكاكين.
   - المغناطيسات.
2. يستخدم الحديد كعامل حفاز فى :
   - صناعة غاز النشادر بطريقة (هابر – بوش).
   - تحويل الغاز المائى إلى وقود سائل (بترول مخلق) بطريقة (فيشر – تروبش).



تصنع أبراج الكهرباء من الحديد

الغاز المائى هو خليط من غازى الهيدروجين و أول أكسيد الكربون.

٧ عنصر الكوبلت Cobalt ($_{27}Co$)

خصائصه

- يتشابه الكوبلت مع الحديد فى الخواص المغناطيسية، لأن كلاهما قابل للتمغنط.

مغناطيسات مصنوعة من عنصرى الكوبلت Co و السامريوم Sm

استخداماته

- يستخدم الكوبلت فى صناعة :
  - المغناطيسات.
  - البطاريات الجافة فى السيارات الحديثة.

أهم نظائره

- عنصر الكوبلت له 12 نظير مشع، أهمهم **الكوبلت 60 المشع** الذى يصدر أشعة جاما التى تمتاز بقدرتها العالية على النفاذ **لذا يستخدم فى :**
  - عمليات حفظ المواد الغذائية.
  - التأكد من جودة المنتجات (كالكشف عن مواقع الشقوق ولحام الوصلات).
  - الكشف عن الأورام الخبيثة وعلاجها.

٨ عنصر النيكل Nickel ($_{28}Ni$)

خصائصه

- له مظهر لامع.
- تتميز سبائك النيكل مع الصلب بالصلابة ومقاومة الصدأ و الأحماض.

استخداماته

1. يستخدم النيكل فى صناعة بطاريات النيكل – كادميوم القابلة لإعادة الشحن.
2. يستخدم النيكل فى طلاء المعادن، لحمايتها من الأكسدة والتآكل مع إكسابها شكلًا أفضل.
3. يستخدم النيكل المجزأ كعامل حفاز فى عمليات هدرجة الزيوت.
4. تستخدم سبائك النيكل والكروم فى صناعة ملفات التسخين والأفران الكهربية، لأنها تقاوم التآكل حتى وهى مسخنة لدرجة الاحمرار.



تستخدم سبائك النيكل والكروم فى صناعة ملفات التسخين

٩ عنصر النحاس ($_{29}Cu$) Copper

- يعتبر النحاس – تاريخيًا – أول فلز عرفه الإنسان.
- تعرف سبيكة النحاس مع القصدير باسم البرونز.

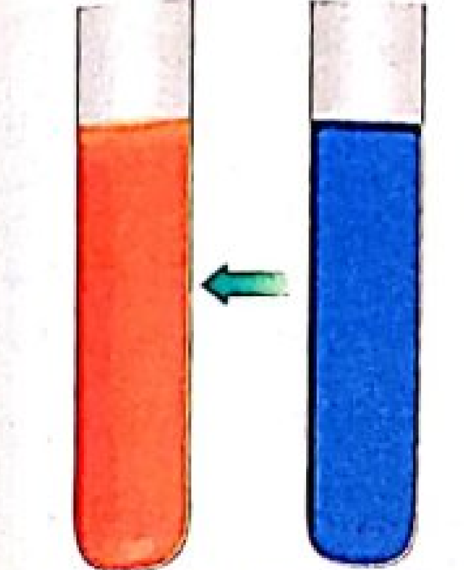

تصنع ميدالية المركز الثالث فى الأوليمبياد من سبيكة البرونز

استخداماته

1. يستخدم النحاس فى صناعة الكابلات الكهربية، لأنه موصل جيد للكهرباء.
2. يستخدم النحاس فى صناعة سبائك العملات المعدنية.

أهم مركباته

المركب	الاستخدام
كبريتات النحاس (II) ($CuSO_4$)	* يستخدم كمبيد حشرى. * يستخدم كمبيد للفطريات فى عمليات تنقية مياه الشرب.
محلول فهلنج (شاهد الفيديو)	* يستخدم فى الكشف عن سكر الجلوكوز، حيث يتحول لون المحلول الأزرق بواسطة سكر الجلوكوز إلى اللون البرتقالى.


يتحول لون محلول فهلنج الأزرق إلى اللون البرتقالى عند إضافة محلول سكر الجلوكوز إليه

١٠ عنصر الخارصين ($_{30}Zn$) Zinc

استخداماته

- تتركز معظم استخدامات الخارصين فى تغطية أسطح الفلزات بطبقة من الخارصين، لحمايتها من الصدأ فيما يعرف **بالجلفنة**.


رشاش المياه مصنوع من الحديد المجلفن

أهم مركباته

المركب	الاستخدام
أكسيد الخارصين (ZnO)	* يستخدم فى صناعة : • الدهانات. • المطاط. • مستحضرات التجميل.
كبريتيد الخارصين (ZnS)	* يستخدم فى صناعة : • الطلاءات المضيئة. • شاشات الأشعة السينية.



كتابات بالطلاءات المضيئة

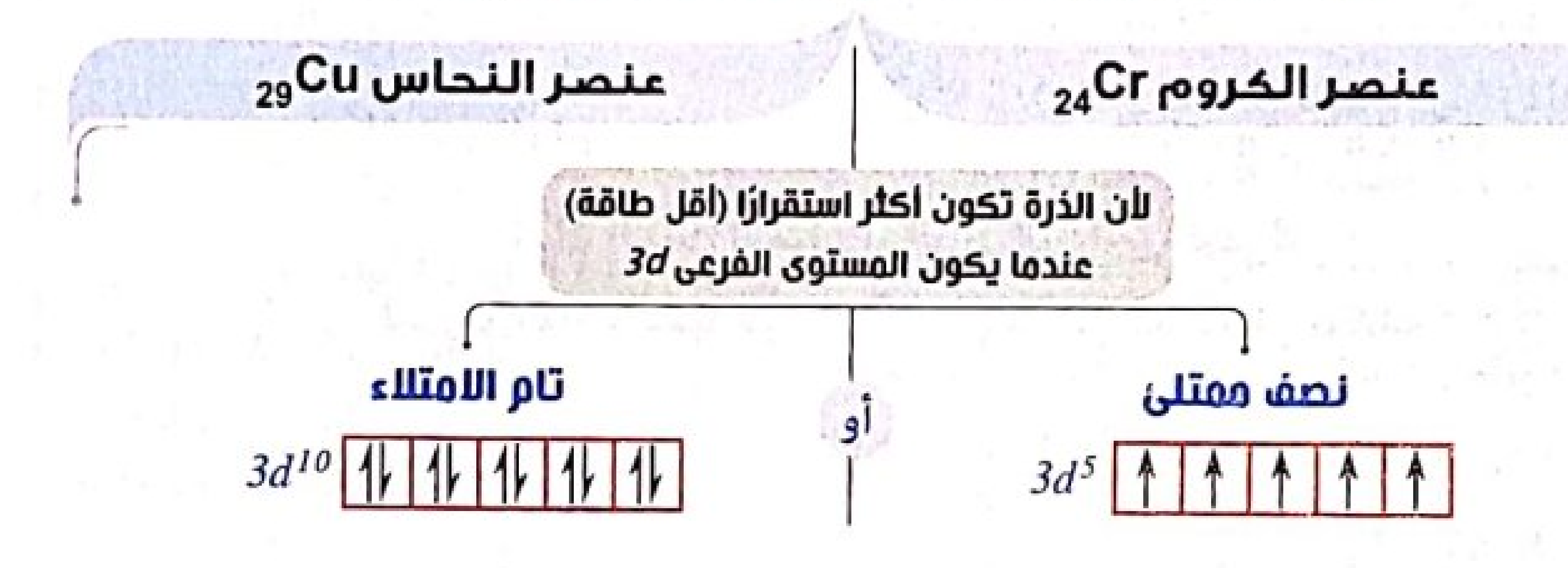
التركيب الإلكترونى لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى

- تقع عناصر السلسلة الانتقالية الأولى فى **الدورة الرابعة** بعد عنصر **الكالسيوم** $_{20}Ca$
- يتتابع فيها امتلاء الأوربيتالات الخمسة للمستوى الفرعى $3d$ بالإلكترونات – فرادى أولًا – حتى نصل إلى عنصر المنجنيز ($3d^5$) ثم يتوالى بعد ذلك ازدواج إلكترونين فى كل أوربيتال – تبعًا لقاعدة هوند – حتى نصل إلى عنصر الخارصين ($3d^{10}$).

> التوزيع الإلكترونى لعنصر الكالسيوم :
> $_{20}Ca : [Ar], 4s^2$

العنصر		التوزيع الإلكترونى تبعًا لـ: مبدأ البناء التصاعدى	قاعدة هوند 4s	قاعدة هوند 3d
السكانديوم	$_{21}Sc$	$[Ar], 4s^2, 3d^1$	↑↓	↑ | | | |
التيتانيوم	$_{22}Ti$	$[Ar], 4s^2, 3d^2$	↑↓	↑ | ↑ | | |
الفانديوم	$_{23}V$	$[Ar], 4s^2, 3d^3$	↑↓	↑ | ↑ | ↑ | |
الكروم	$_{24}Cr$	$[Ar], 4s^1, 3d^5$	↑	↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑
المنجنيز	$_{25}Mn$	$[Ar], 4s^2, 3d^5$	↑↓	↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑
الحديد	$_{26}Fe$	$[Ar], 4s^2, 3d^6$	↑↓	↑↓ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑
الكوبلت	$_{27}Co$	$[Ar], 4s^2, 3d^7$	↑↓	↑↓ | ↑↓ | ↑ | ↑ | ↑
النيكل	$_{28}Ni$	$[Ar], 4s^2, 3d^8$	↑↓	↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑ | ↑
النحاس	$_{29}Cu$	$[Ar], 4s^1, 3d^{10}$	↑	↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓
الخارصين (الزنك)	$_{30}Zn$	$[Ar], 4s^2, 3d^{10}$	↑↓	↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓

ويلاحظ من الجدول السابق شذوذ التركيب الإلكترونى لكل من :



تطبيقات :

$[_{26}Fe]$

- يسهل أكسدة أيون الحديد (II) إلى أيون الحديد (III).

$$_{26}Fe : [Ar], 4s^2 , 3d^6 \xrightarrow{-2e^-} Fe^{2+} : [Ar], 3d^6 \xrightarrow{-e^-} Fe^{3+} : [Ar], 3d^5$$

$3d^6$ ⇅ ↑ ↑ ↑ ↑ $3d^5$ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑

لأن أيون Fe^{3+} أكثر استقرارًا من أيون Fe^{2+}، حيث يكون المستوى الفرعى $3d$ فيه **نصف ممتلئ**، وتسهل الأكسدة لأن التفاعل يسير فى اتجاه تكوين المركب الأكثر ثباتًا.

$[_{25}Mn]$

- يصعب أكسدة أيون المنجنيز (II) إلى أيون المنجنيز (III).

$$_{25}Mn : [Ar], 4s^2 , 3d^5 \xrightarrow{-2e^-} Mn^{2+} : [Ar], 3d^5 \xrightarrow{-e^-} Mn^{3+} : [Ar], 3d^4$$

$3d^5$ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ $3d^4$ ↑ ↑ ↑ ↑ □

لأن أيون Mn^{2+} أكثر استقرارًا من أيون Mn^{3+}، حيث يكون المستوى الفرعى $3d$ فيه **نصف ممتلئ**، وتصعب الأكسدة لأن التفاعل يسير فى اتجاه تكوين المركب الأكثر ثباتًا.

ويلاحظ بشكل عام أن :

ذرة أو أيون العنصر الانتقالى يكونان أكثر استقرارًا عندما يكون المستوى الفرعى d :

نصف ممتلئ بالإلكترونات	أو	تام الامتلاء بالإلكترونات
d^5 ↑ ↑ ↑ ↑ ↑		d^{10} ⇅ ⇅ ⇅ ⇅ ⇅
Cr ، Mn^{2+} ، Fe^{3+}	كما فى	Cu ، Cu^+ ، Zn ، Zn^{2+}

إلا أن الامتلاء النصفى أو الكامل للمستوى الفرعى d ليس هو العامل الوحيد لثبات التركيب الإلكترونى للعنصر فى مركباته

حالات تأكسد عناصر السلسلة الانتقالية الأولى

- **من المعروف أن** المستويين الفرعيين $4s$ ، $3d$ **متقاربين** فى الطاقة، **لذا فإنه** عند حدوث تأين فى ذرات عناصر السلسلة الانتقالية الأولى تخرج الإلكترونات من المستوى الفرعى $4s$ (الأبعد عن النواة) أولًا ثم يتتابع خروج إلكترونات المستوى الفرعى $3d$ لتعطى حالات التأكسد **التى يوضحها الجدول التالى :**

(IIIB)	(IVB)	(VB)	(VIB)	(VIIB)	(VIII)			(IB)	(IIB)
$_{21}Sc$	$_{22}Ti$	$_{23}V$	$_{24}Cr$	$_{25}Mn$	$_{26}Fe$	$_{27}Co$	$_{28}Ni$	$_{29}Cu$	$_{30}Zn$
								(+1)	
	+2	+2	+2	(+2)	(+2)	(+2)	(+2)	(+2)	(+2)
(+3)	+3	+3	(+3)	+3	(+3)	(+3)			
	(+4)	+4		(+4)					
		(+5)							
			(+6)	+6					
				(+7)					

حالات تأكسد عناصر السلسلة الانتقالية الأولى
«حالات التأكسد المحاطة بدائرة هى الشائعة»
«للاطلاع فقط»

ويتضح من الجدول السابق أن :

1. **جميع** عناصر السلسلة الانتقالية الأولى تعطى حالة التأكسد (+2)، عند فقد إلكترونى المستوى الفرعى $4s$، عدا **السكانديوم Sc** الذى له حالة تأكسد وحيدة هى (+3).

2. حالات التأكسد **تزداد** من عنصر السكانديوم Sc^{3+} حتى تصل إلى **أقصى قيمة** (+7) فى عنصر المنجنيز الذى يقع فى المجموعة 7B، ثم **يبدأ التناقص** حتى تصل إلى حالة التأكسد (+2) فى عنصر الخارصين، الذى يقع فى المجموعة 2B

3. أعلى عدد تأكسد لأى عنصر **لا يتعدى** رقم مجموعته «**باستثناء** عناصر المجموعة 1B»، **وهى :**
   - النحاس (من السلسلة الانتقالية الأولى).
   - الفضة (من السلسلة الانتقالية الثانية).
   - الذهب (من السلسلة الانتقالية الثالثة).

4. معظم العناصر الانتقالية تتميز **بتعدد** حالات تأكسدها، لتتابع خروج الإلكترونات من المستويين الفرعيين $(n)s$ ، $(n-1)d$ المتقاربين فى الطاقة.

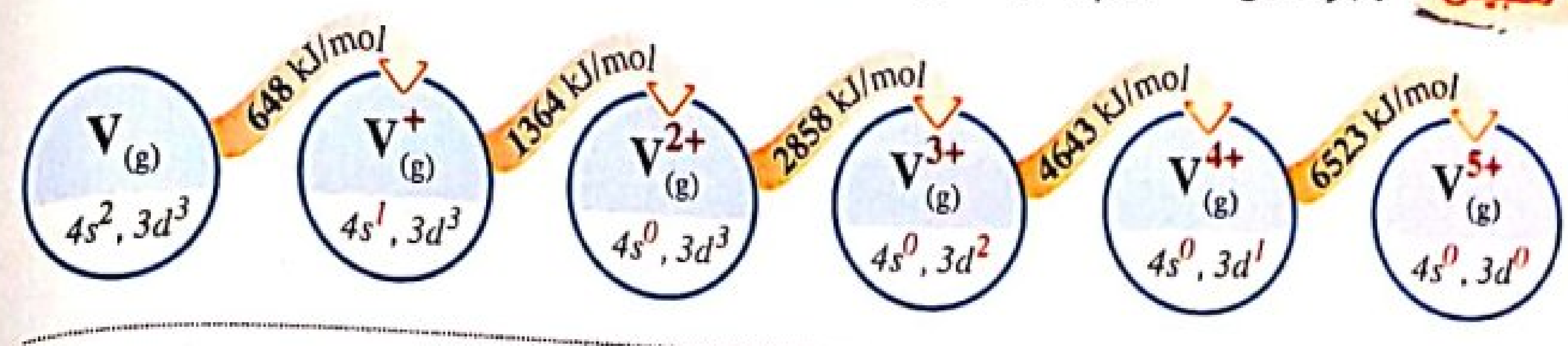


ملحوظة

الفلزات الممثلة يكون لها غالبًا **حالة تأكسد واحدة فقط** على عكس العناصر الانتقالية

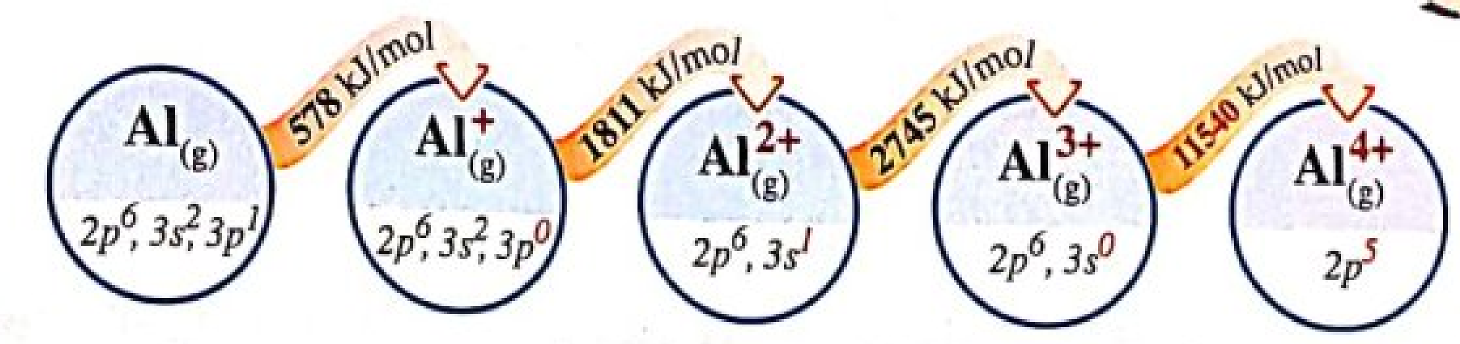
- تزداد طاقات التأين لذرة العنصر الانتقالى (من السلسلة الأولى) بالتدريج فى حالات التأكسد المتتالية، لتتابع خروج الإلكترونات من مستويين الطاقة $(4s)$ ، $(3d)$ المتقاربين فى الطاقة مما يؤدى إلى زيادة شحنة النواة الفعالة وبالتالى زيادة قوة جذب النواة لإلكترونات التكافؤ فتزداد طاقة التأين.

- **تطبيق** جهود تأين الفاناديوم (فلز انتقالى) مقدرة بوحدة kJ/mol فى حالات التأكسد المتتالية :



- فى **الفلزات الممثلة** مثل الصوديوم والماغنسيوم والألومنيوم نجد أن الزيادة فى جهد التأين الثانى للصوديوم والثالث للماغنسيوم والرابع للألومنيوم كبيرة جدًا، حيث يتسبب ذلك فى كسر مستوى طاقة مكتمل بالإلكترونات وهو ما يحتاج إلى قدر كبير من الطاقة.

- **تطبيق** جهود تأين الألومنيوم (فلز ممثل) مقدرة بوحدة kJ/mol :



ملحوظات

(١) لا يكون عنصر السكانديوم مركبات يكون عدد تأكسده فيها (+4).

$_{21}Sc : [Ar], 4s^2, 3d^1$

لأن ذلك سوف يتسبب فى كسر مستوى الطاقة الفرعى $3p$ المكتمل بالإلكترونات.

(٢) يصعب الحصول على أيونات Na^{2+} ، Mg^{3+} ، Al^{4+} فى التفاعلات الكيميائية العادية.

لأن الزيادة فى كل من جهد التأين الثانى للصوديوم والثالث للماغنسيوم والرابع للألومنيوم تكون كبيرة جدًا نتيجة كسر مستوى طاقة مكتمل بالإلكترونات وهو ما يحتاج إلى قدر كبير من الطاقة.

- مما سبق **يمكن تعريف** العنصر الذى تكون فيه أوربيتالات المستويات الفرعية (d) أو (f) مشغولة بالإلكترونات، لكنها غير تامة الامتلاء، سواء فى الحالة الذرية أو أى حالة من حالات التأكسد **بالعنصر الانتقالى**.

ملحوظات

(١) تعتبر فلزات العملة : النحاس $(_{29}Cu)$ ، الفضة $(_{47}Ag)$ ، الذهب $(_{79}Au)$ من العناصر الانتقالية.

$$_{29}Cu : [Ar], 4s^1, 3d^{10} \xrightarrow{-2e^-} Cu^{2+} : [Ar], 3d^9$$

$$_{47}Ag : [Kr], 5s^1, 4d^{10} \xrightarrow{-2e^-} Ag^{2+} : [Kr], 4d^9$$

$$_{79}Au : [Xe], 6s^1, 4f^{14}, 5d^{10} \xrightarrow{-3e^-} Au^{3+} : [Xe], 4f^{14}, 5d^8$$

لأنها فى حالتى التأكسد (+2 ، +3) يكون المستوى الفرعى (d) لكل منهم مشغول بالإلكترونات ولكنه غير تام الامتلاء.

(٢) لا تعتبر فلزات : الخارصين $(_{30}Zn)$ ، الكادميوم $(_{48}Cd)$ ، الزئبق $(_{80}Hg)$ من العناصر الانتقالية النموذجية.

$$_{30}Zn : [Ar], 4s^2, 3d^{10} \xrightarrow{-2e^-} Zn^{2+} : [Ar], 3d^{10}$$

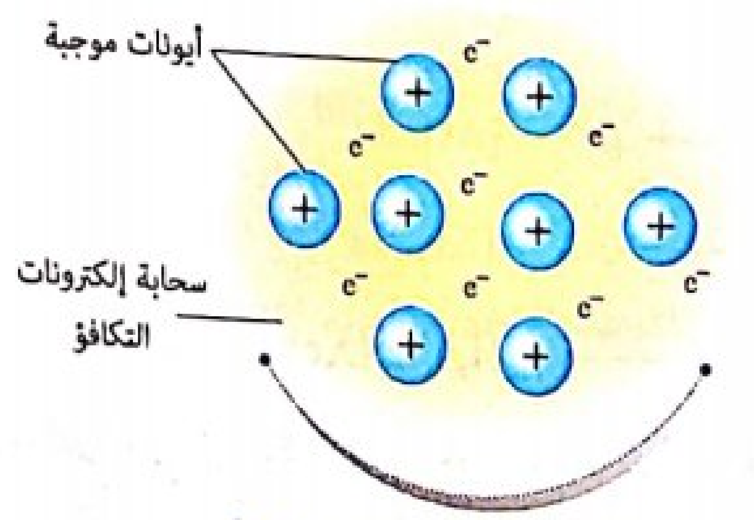
$$_{48}Cd : [Kr], 5s^2, 4d^{10} \xrightarrow{-2e^-} Cd^{2+} : [Kr], 4d^{10}$$

$$_{80}Hg : [Xe], 6s^2, 4f^{14}, 5d^{10} \xrightarrow{-2e^-} Hg^{2+} : [Xe], 4f^{14}, 5d^{10}$$

لأن المستوى الفرعى (d) لذرة كل منهم يكون تام الامتلاء سواء فى الحالة الذرية أو فى حالة التأكسد الوحيدة (+2).

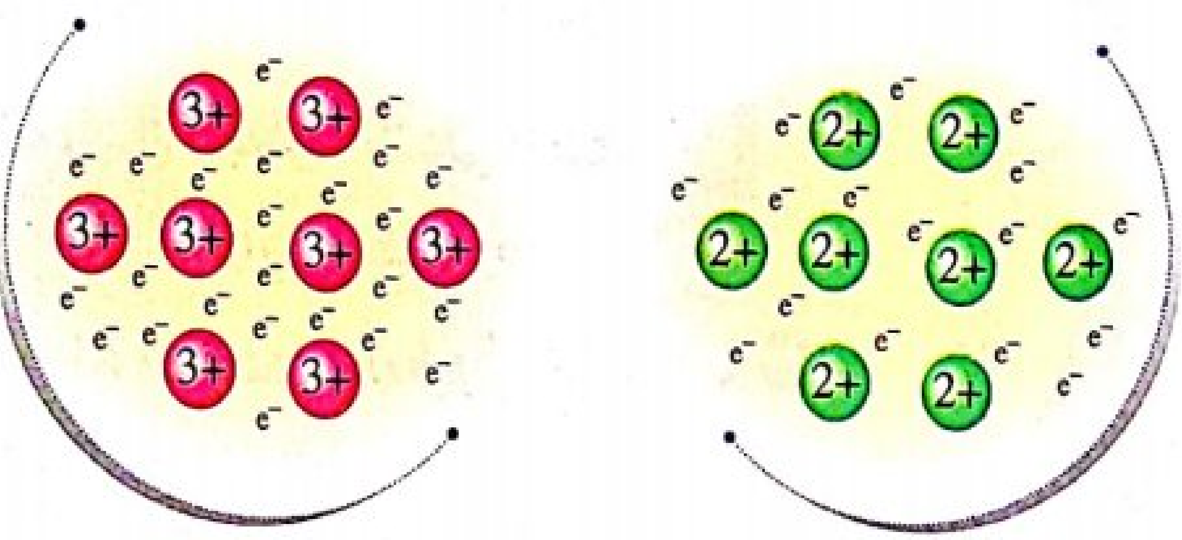
١ الرابطة الفلزية

لكل فلز شبكة بللورية تترتب فيها أيونات الفلز الموجبة بشكل معين، وتحيط بها سحابة من إلكترونات التكافؤ الحرة وهو ما يقلل من قوى التنافر بينها ويعرف هذا التجمع من أيونات الفلز الموجبة وإلكترونات التكافؤ باسم **الرابطة الفلزية**



الرابطة الفلزية فى فلز أحادى التكافؤ

يلعب عدد إلكترونات التكافؤ فى ذرة الفلز **دورًا هامًا فى** قوة الرابطة الفلزية، فكلما **ازداد عدد إلكترونات التكافؤ** فى ذرة الفلز، كلما **ازدادت قوة الرابطة الفلزية** وبالتالى **تصبح الذرات أكثر تماسكًا** فى البللورة **فيكون الفلز أكثر صلابة** وتكون **درجة انصهاره مرتفعة**



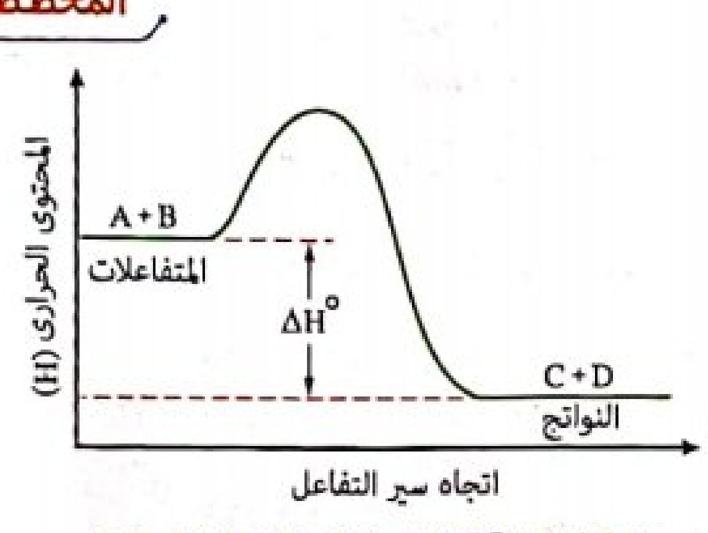
تزداد قوة الرابطة الفلزية بزيادة عدد إلكترونات التكافؤ

٢ التفاعلات الطاردة و التفاعلات الماصة للحرارة

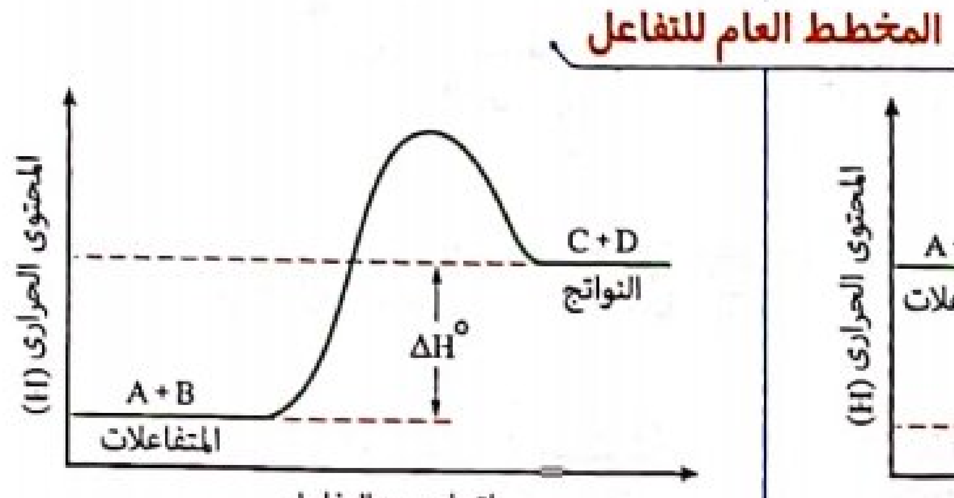
تصنف التفاعلات الكيميائية تبعًا للتغيرات الحرارية المصاحبة لها، **إلى :**

تفاعلات طاردة للحرارة	تفاعلات ماصة للحرارة
تفاعلات ينتج عنها **الطلاق** طاقة حرارية	تفاعلات يلزم لحدوثها **امتصاص** طاقة حرارية
$A + B \longrightarrow C + D \quad \Delta H^\circ = (-)$	$A + B \longrightarrow C + D \quad \Delta H^\circ = (+)$

المخطط العام للتفاعل



مخطط الطاقة للتفاعلات الطاردة للحرارة



مخطط الطاقة للتفاعلات الماصة للحرارة

التغير فى المحتوى الحرارى القياسى (ΔH°)

تفاعلات طاردة للحرارة	تفاعلات ماصة للحرارة
قيمة ΔH° للتفاعلات الطاردة للحرارة تكون **بإشارة سالبة**	قيمة ΔH° للتفاعلات الماصة للحرارة تكون **بإشارة موجبة**
$\Delta H^\circ < 0$	$\Delta H^\circ > 0$

٣ الكتلة الذرية للعنصر

تحسب **الكتلة الذرية** للعنصر **بمعلومية** الكتل الذرية النسبية لنظائره ونسبة وجود كل منها فى الطبيعة.

تطبيق حساب الكتلة الذرية لعنصر النيكل $_{28}Ni$

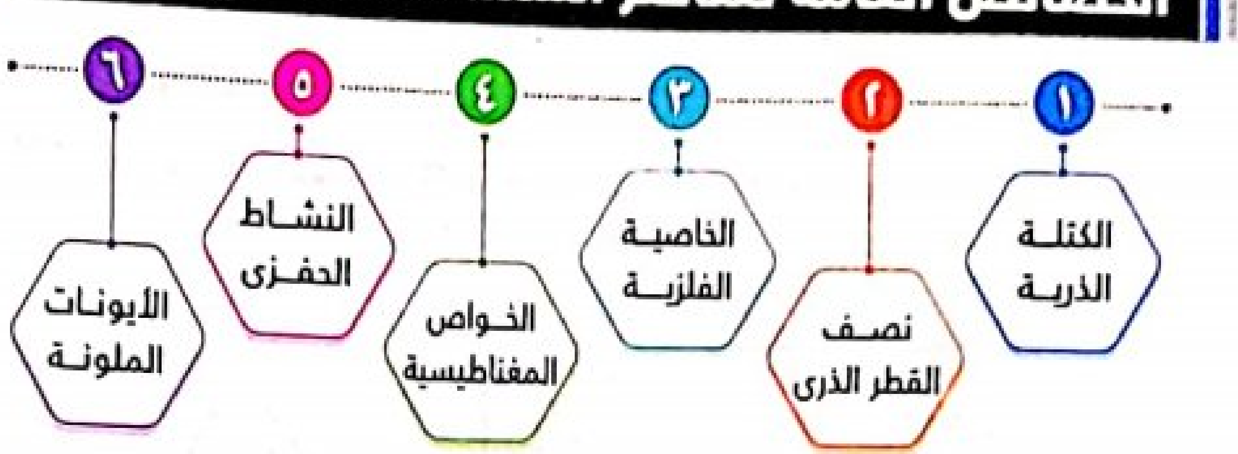
الجدول التالى يوضح الكتل الذرية النسبية للنظائر الخمسة للنيكل ونسبة وجود كل منها :

النظير	$^{58}_{28}Ni$	$^{60}_{28}Ni$	$^{61}_{28}Ni$	$^{62}_{28}Ni$	$^{64}_{28}Ni$
الكتلة الذرية النسبية (u)	57.935346	59.930788	60.931058	61.928346	63.927968
نسبة وجوده	68.27%	26.1%	1.13%	3.59%	0.91%

الكتلة الذرية للنيكل $= \left(57.935346 \times \frac{68.27}{100}\right) + \left(59.930788 \times \frac{26.1}{100}\right) + \left(60.931058 \times \frac{1.13}{100}\right)$

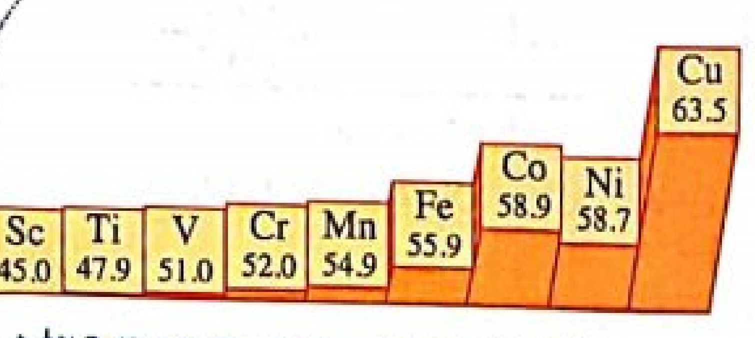
$+ \left(61.928346 \times \frac{3.59}{100}\right) + \left(63.927968 \times \frac{0.91}{100}\right) = 58.7\ u$

الخصائص العامة لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى



١ خاصية الكتلة الذرية لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى

- **تزداد** الكتلة الذرية لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى تدريجيًا **بزيادة** العدد الذرى، ويشذ عن ذلك عنصر النيكل، **لوجود** خمسة نظائر مستقرة للنيكل، المتوسط الحسابى لكتلها الذرية 58.7 u



الكتل الذرية لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى مقدرة بوحدة الكتل الذرية u
(القيم للاطلاع فقط)

٢ خاصية نصف القطر الذرى لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى

يلاحظ من الشكل المقابل ما يلى :

1. **التناقص فى الحجم الذرى** لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى لا يكون كبيرًا.
2. **الثبات النسبى لأنصاف الأقطار الذرية** من الكروم Cr إلى النحاس Cu

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
1.44	1.32	1.22	1.17	1.17	1.16	1.16	1.15	1.17

أنصاف أقطار ذرات عناصر السلسلة الانتقالية الأولى مقدرة بوحدة الأنجستروم Å
(القيم للاطلاع فقط)

- **يرجع ذلك إلى عاملين متعاكسين، هما :**

العامل الأول: زيادة كل من شحنة النواة الفعالة والعدد الكلى للإلكترونات – بزيادة العدد الذرى لهذه العناصر – يعمل على زيادة قوى جذب النواة للإلكترونات مما يؤدى إلى **نقص نصف القطر الذرى**.

العامل الثانى: زيادة عدد إلكترونات المستوى الفرعى $3d$، يزيد من قوى التنافر بينها، مما يؤدى إلى **زيادة نصف القطر الذرى**.

فسر : استخدام عناصر السلسلة الانتقالية الأولى فى إنتاج السبائك.

بسبب الثبات النسبى لأنصاف أقطار ذرات هذه العناصر.

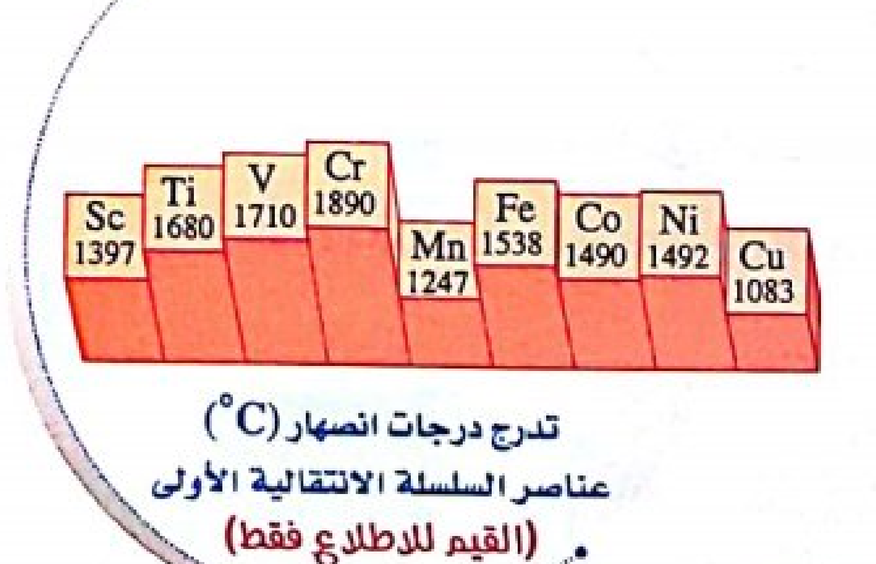
٣ الخاصية الفلزية لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى

- تظهر الخاصية الفلزية بوضوح بين عناصر هذه السلسلة، ويتضح ذلك فيما يلى :

أ جميعها فلزات صلبة تمتاز بالبريق و اللمعان و جودة التوصيل للحرارة و الكهرباء.

ب ارتفاع درجتى انصهارها وغليانها :

- تتميز عناصر السلسلة الانتقالية الأولى **بارتفاع** درجتى انصهارها وغليانها، وذلك **لقوة** الرابطة الفلزية فى هذه العناصر، والتى ترجع لزيادة عدد الإلكترونات المكونة لها نتيجة اشتراك إلكترونات المستويين الفرعيين $4s$ ، $3d$ فى هذا الترابط.



تدرج درجات انصهار (°C) عناصر السلسلة الانتقالية الأولى
(القيم للاطلاع فقط)

للإيضاح فقط

رغم احتواء المستوى الفرعى $3d$ فى Mn على 5 إلكترونات مفردة، إلا أن قوة رابطته الفلزية أقل من المتوقع نتيجة لارتباط هذه الإلكترونات بشدة بالنواة، وهو ما يضعف من قوة الرابطة الفلزية فيه.

ج ارتفاع قيم كثافتها :

- **تزداد** كثافة عناصر السلسلة الانتقالية الأولى بزيادة العدد الذرى، **للزيادة** الحادثة فى كتلها الذرية مع الثبات النسبى لأحجامها الذرية.

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
3.10	4.42	6.07	7.19	7.21	7.87	8.70	8.90	8.92

تدرج الكثافة النسبية (g/cm^3) لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى
(القيم للاطلاع فقط)

تباين نشاطها الكيميائى :

- تتباين فلزات السلسلة الانتقالية الأولى فى **نشاطها الكيميائى، فعنصر :**
  - السكانديوم **شديد النشاط**، يحل محل هيدروجين الماء فى تفاعل عنيف.
  - الحديد **متوسط النشاط**، يصدأ عند تعرضه للهواء الرطب.
  - النحاس **محدود النشاط**.

٤ الخواص المغناطيسية لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى



- كان لدراسة الخواص المغناطيسية الفضل الكبير فى فهم كيمياء العناصر الانتقالية،
وهناك أنواع مختلفة من الخواص المغناطيسية، نستعرض منها نوعان، هما :

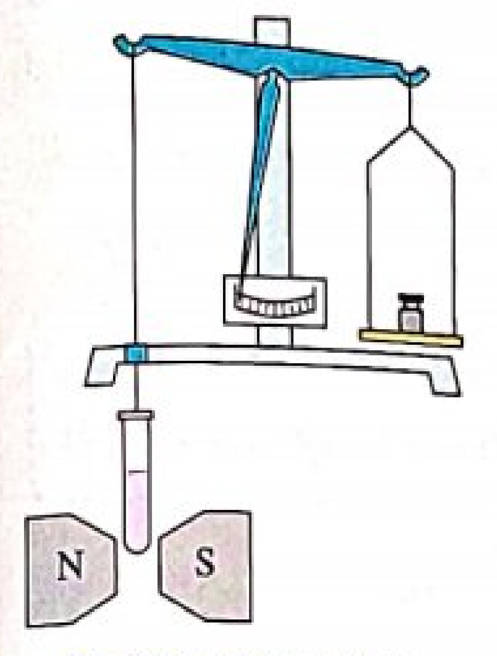
أ الخاصية البارامغناطيسية

هى خاصية تظهر فى الأيونات أو الذرات أو الجزيئات التى تحتوى على إلكترون مفرد (↑) أو أكثر فى أوربيتالاتها، وتعرف المادة التى تظهر عليها هذه الخاصية بالمادة البارامغناطيسية وهى المادة التى تتجاذب مع المجال المغناطيسى الخارجى، نتيجة وجود إلكترونات مفردة فى أوربيتالاتها

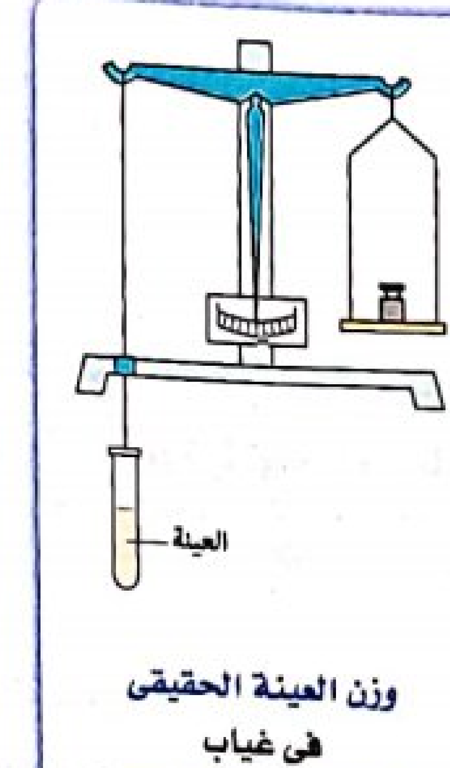
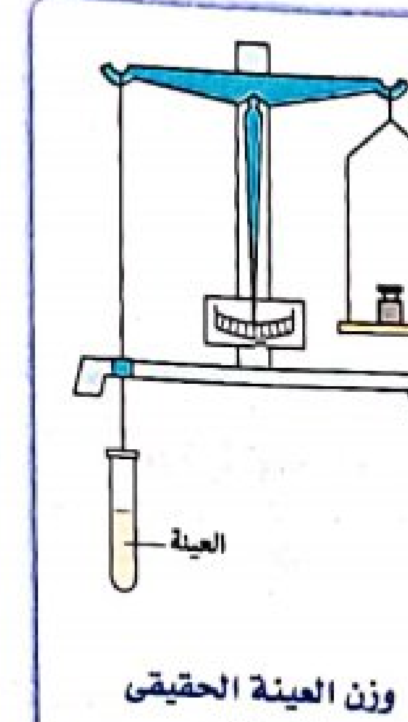


ب الخاصية الديامغناطيسية

هى خاصية تظهر فى الأيونات أو الذرات أو الجزيئات التى تكون الإلكترونات فى جميع أوربيتالاتها فى حالة ازدواج (↑↓)، وتعرف المادة التى تظهر عليها هذه الخاصية بالمادة الديامغناطيسية وهى المادة التى تتنافر مع المجال المغناطيسى الخارجى، نتيجة لوجود جميع إلكتروناتها فى حالة ازدواج




يقل الوزن الظاهرى للعينة لتنافر المادة الديامغناطيسية مع المجال المغناطيسى

وزن العينة الحقيقى فى غياب المجال المغناطيسى

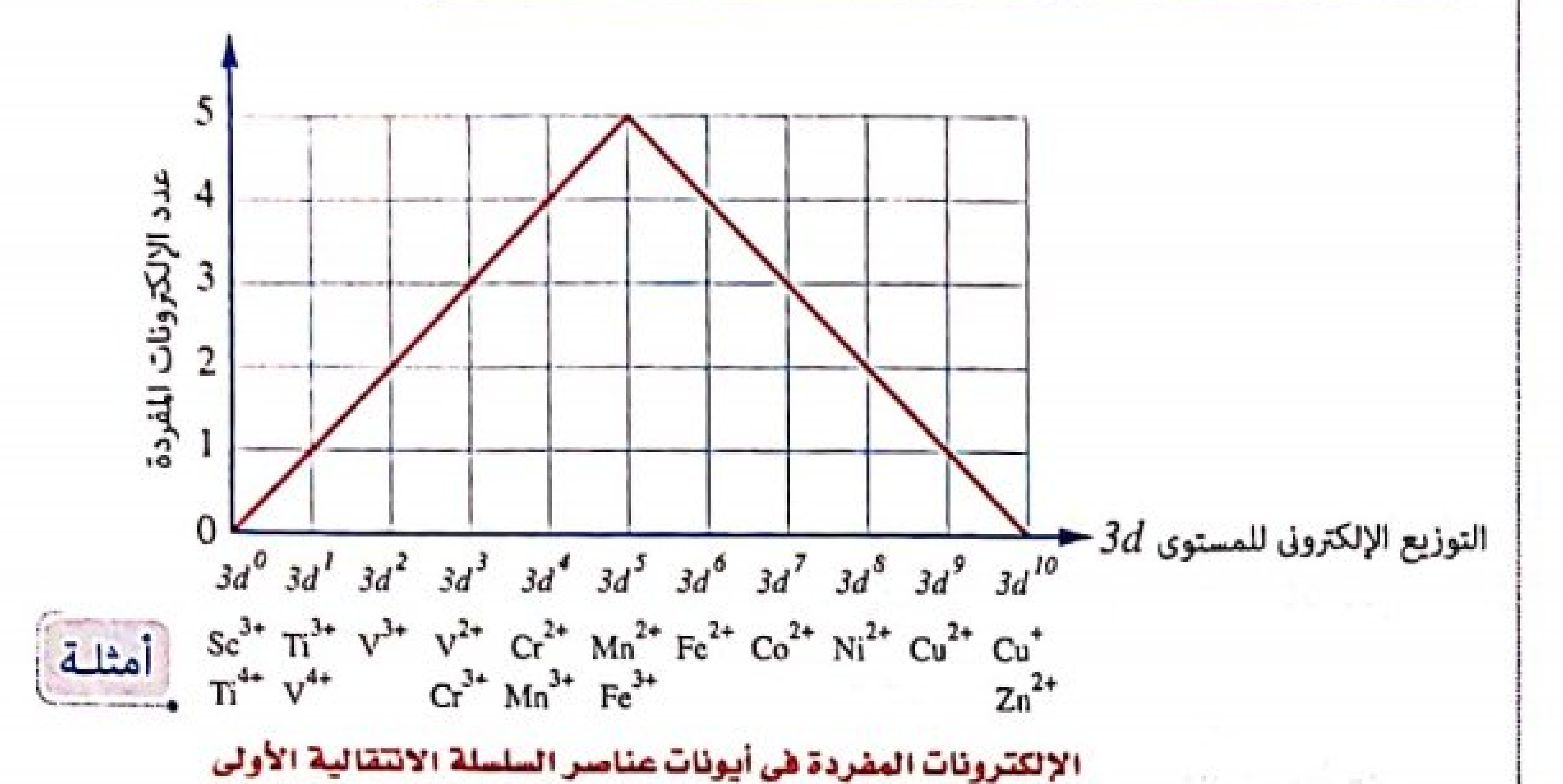
يزداد الوزن الظاهرى للعينة لتجاذب المادة البارامغناطيسية مع المجال المغناطيسى

ملحوظة

معظم الفلزات الانتقالية ومركباتها مواد بارامغناطيسية (تتجاذب مع المجال المغناطيسى الخارجى).
لأن حركة الإلكترونات المفردة حول محورها فى المستوى الفرعى (d) الأخير تنتج مجالات مغناطيسية تتجاذب مع المجال المغناطيسى الخارجى.

- **تتناسب قوى الجذب المغناطيسى** فى المواد البارامغناطيسية **طرديًا مع عدد الإلكترونات المفردة.**

العزم المغناطيسى للمواد البارامغناطيسية و الديامغناطيسية



الإلكترونات المفردة فى أيونات عناصر السلسلة الانتقالية الأولى

- **العزم المغناطيسى للمادة** هو خاصية يمكن عن طريق قياسها أو تقديرها تحديد عدد الإلكترونات المفردة فى المادة، ومن ثم تحديد التركيب الإلكترونى لها أو لأيون الفلز الخاص بها.

- زيادة العزم المغناطيسى للمادة يدل على زيادة **عدد الإلكترونات المفردة** فى أوربيتالات المستوى الفرعى (d) الأخير فيها.

- العزم المغناطيسى **للمواد الديامغناطيسية يساوى صفر، لأن** كل إلكترونين مزدوجين يعملان فى **اتجاهين متضادين.**

للإيضاح فقط

يُحسب العزم المغناطيسى μ للعناصر أو الأيونات من العلاقة $\mu = \sqrt{n(n+2)}$ ، حيث n هى عدد الإلكترونات المفردة فى الذرة أو الأيون ويقدر بوحدة (BM)

ملحوظة

العزم المغناطيسى للمنجنيز $_{25}Mn$ أكبر من العزم المغناطيسى للكوبلت $_{27}Co$

$_{25}Mn : [Ar], 4s^2, 3d^5$ [↑|↑|↑|↑|↑] «العزم المغناطيسى : 5.916 BM»

$_{27}Co : [Ar], 4s^2, 3d^7$ [↑↓|↑↓|↑|↑|↑] «العزم المغناطيسى : 3.87 BM»

لأن المستوى الفرعى ($3d$) فى $_{25}Mn$ يحتوى على 5 إلكترونات مفردة، بينما فى $_{27}Co$ يحتوى على 3 إلكترونات مفردة فقط، والعزم المغناطيسى للمادة يزداد بزيادة عدد الإلكترونات المفردة فى المستوى الفرعى (d) الأخير فيها.

مثال ١

صنف المواد التالية إلى مواد ديامغناطيسية و مواد بارامغناطيسية :

Zn = 30
Cu = 29
Ni = 28
Fe = 26

- الخارصين Zn
- كلوريد النحاس (II) Cu^{2+}
- أيون النيكل (II) Ni^{2+}
- كلوريد الحديد (II) Fe^{2+}

الحل

المادة	التوزيع الإلكترونى لأوربيتالات المستوى الفرعى (3d)	عدد الإلكترونات المفردة	الخاصية المغناطيسية
الخارصين Zn	d^{10} ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	zero	ديامغناطيسية
كلوريد النحاس (II) Cu^{2+}	d^{9} ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑	1	بارامغناطيسية
أيون النيكل (II) Ni^{2+}	d^{8} ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑	2	بارامغناطيسية
كلوريد الحديد (II) Fe^{2+}	d^{6} ↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑	4	بارامغناطيسية

مثال ٢

رتب كاتيونات المركبات الآتية تصاعديًا، حسب عزمها المغناطيسى :

Ti = 22
Cr = 24
Cu = 29
Fe = 26

- ثانى أكسيد التيتانيوم TiO_2
- أكسيد الكروم (III) Cr_2O_3
- كلوريد النحاسوز $CuCl$
- كلوريد الحديد (III) $FeCl_3$

فكرة الحل

المادة	الكاتيون	التوزيع الإلكترونى لأوربيتالات المستوى الفرعى (3d)	عدد الإلكترونات المفردة	العزم المغناطيسى النظرى
TiO_2	Ti^{4+}	$3d^0$ □ □ □ □ □	zero	zero
Cr_2O_3	Cr^{3+}	$3d^3$ ↑ ↑ ↑ □ □	3	3
$CuCl$	Cu^{+}	$3d^{10}$ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	zero	zero
$FeCl_3$	Fe^{3+}	$3d^5$ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	5	5

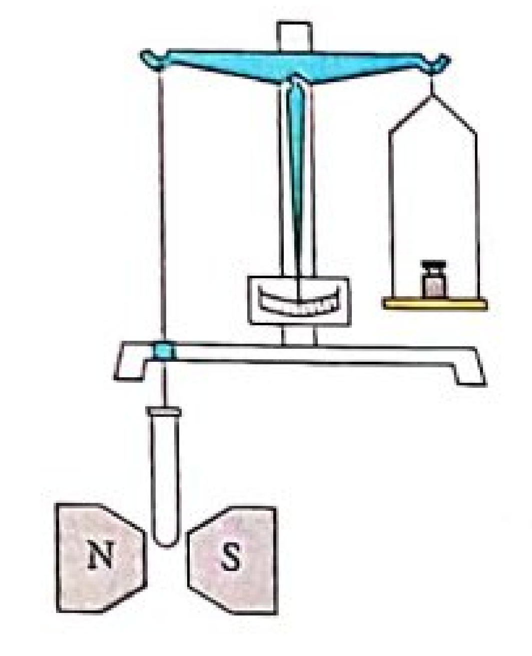
الحل

$$Fe^{3+} > Cr^{3+} > Cu^{+} = Ti^{4+}$$

مثال ٣

فى الشكل المقابل، أى الأيونات التالية عند وضع مركباتها فى أنبوبة الاختبار تجعل حركة مؤشر الميزان أكثر انحرافًا ؟ مع التفسير : [V = 23 , Cr = 24 , Mn = 25 , Co = 27]

- V^{3+}
- Cr^{3+}
- Mn^{2+}
- Co^{2+}



الحل

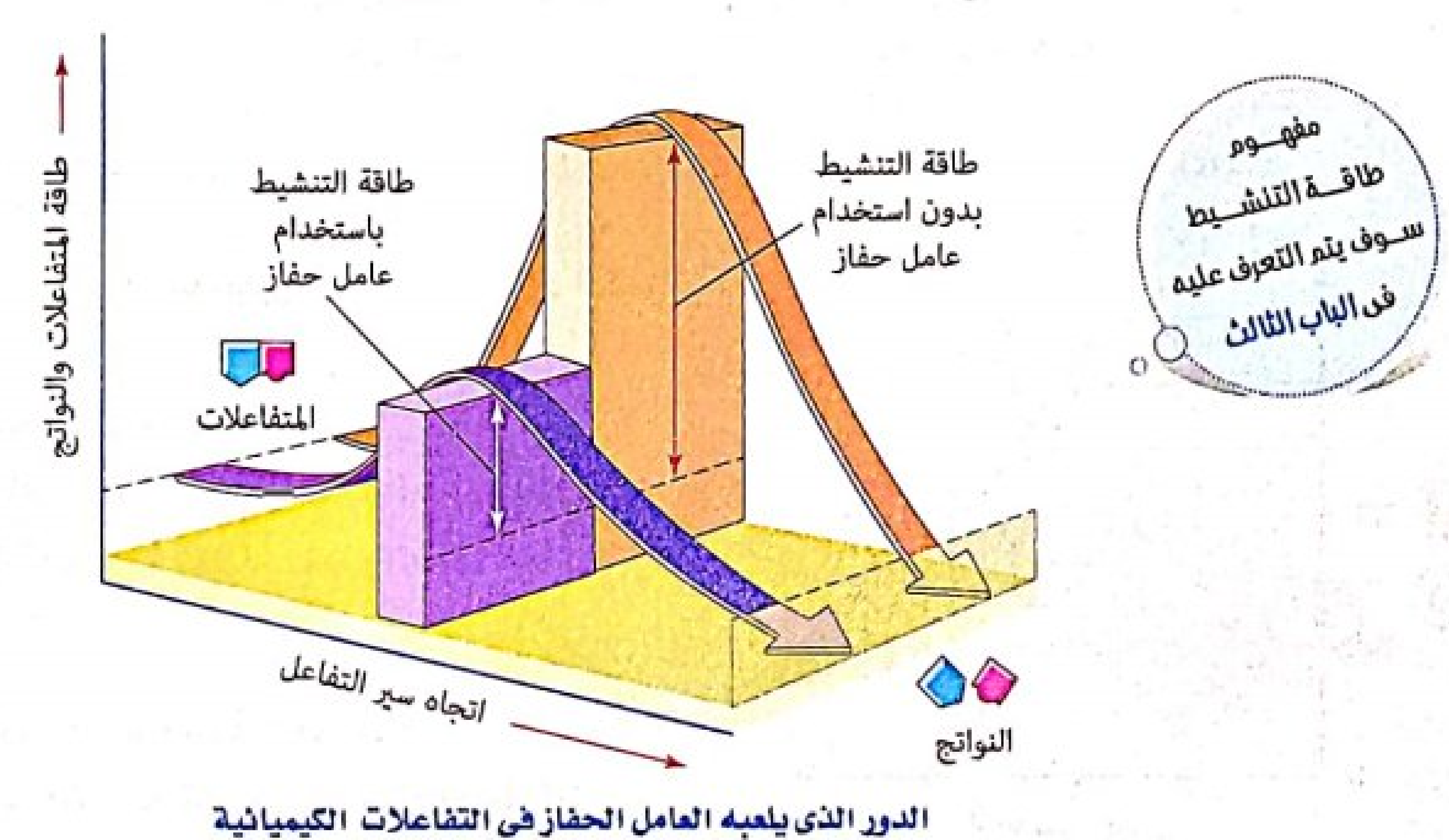
- Co^{2+} : [Ar], $3d^7$ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑
- Mn^{2+} : [Ar], $3d^5$ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑
- Cr^{3+} : [Ar], $3d^3$ ↑ ↑ ↑ □ □
- V^{3+} : [Ar], $3d^2$ ↑ ↑ □ □ □

أيون Mn^{2+} / لأن عزمه المغناطيسى هو الأكبر، حيث يحتوى على 5 إلكترونات مفردة فى المستوى الفرعى $3d$

٥ النشاط الحفزى لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى

- تعتبر الفلزات الانتقالية عوامل حفز مثالية، **لاشتراك** إلكترونات المستويين الفرعيين $3d$ ، $4s$ فى تكوين روابط بين الجزيئات المتفاعلة و ذرات سطح الفلز (الحافز)، مما يؤدى إلى إضعاف الروابط بين ذرات الجزيئات المتفاعلة وزيادة تركيز المتفاعلات على سطح الحافز فتقل طاقة التنشيط وهو ما يزيد من سرعة التفاعل.

مفهوم طاقة التنشيط سوف يتم التعرف عليه فى الباب الثالث



الدور الذى يلعبه العامل الحفاز فى التفاعلات الكيميائية

شاهد الفيديو

أمثلة على العوامل الحفازة

١ ثانى أكسيد المنجنيز :

يستخدم فى تفاعل انحلال فوق أكسيد الهيدروجين H_2O_2 (تفاعل طارد للحرارة).

$$2H_2O_{2(l)} \xrightarrow{MnO_2} 2H_2O_{(l)} + O_{2(g)}$$

الطاقة
$2H_2O_2$
محصلة الطاقة المنطلقة (ΔH)
$2H_2O + O_2$
طاقة التنشيط بدون عامل حفاز
طاقة التنشيط باستخدام عامل حفاز
الانخفاض فى طاقة التنشيط لوجود عامل حفاز
اتجاه سير التفاعل

أثر MnO_2 كعامل حفاز فى تفاعل انحلال H_2O_2

٢ النيكل المجزأ :

يستخدم فى عمليات هدرجة الزيوت.

٣ الحديد المجزأ :

يستخدم فى تحضير غاز النشادر فى الصناعة بطريقة (هابر - بوش).

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \xrightarrow[Fe]{500^\circ C / 200\ atm} 2NH_{3(g)}$$

٤ خامس أكسيد الفانديوم (V_2O_5) :

يستخدم فى تحضير حمض الكبريتيك فى الصناعة **بطريقة التلامس**.

$$2SO_{2(g)} + O_{2(g)} \xrightarrow[450^\circ C]{V_2O_5} 2SO_{3(g)}$$

ثانى أكسيد الكبريت — ثالث أكسيد الكبريت

$$SO_{3(g)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow H_2SO_{4(aq)}$$

ثالث أكسيد الكبريت — حمض الكبريتيك

مثال ١

الشكل البيانى المقابل يُعبر عن أحد التفاعلات الكيميائية،
احسب كل من :

(أ) قيمة (ΔH) للتفاعل.
(ب) طاقة التنشيط قبل استخدام العامل الحفاز.
(ج) طاقة التنشيط بعد استخدام العامل الحفاز.

الطاقة (kJ)
300
200
100
0
اتجاه سير التفاعل

الحل

(أ) $\Delta H = 200 - 250 = -50\ kJ$

(ب) طاقة التنشيط قبل استخدام العامل الحفاز
$= 350 - 250 = 100\ kJ$

(ج) طاقة التنشيط بعد استخدام العامل الحفاز
$= 300 - 250 = 50\ kJ$

مثال ٢

الشكل البيانى المقابل يعبر عن طاقة تنشيط أحد التفاعلات قبل وبعد استخدام عامل حفاز،
احسب طاقة تنشيط التفاعل المحفز.

الطاقة (kJ)
130
210
180
اتجاه سير التفاعل

الحل

الانخفاض فى طاقة التنشيط لوجود عامل حفاز
(الفرق بين طاقتى التنشيط قبل وبعد استخدام العامل الحفاز)
$= 210 - 180 = 30\ kJ$

طاقة تنشيط التفاعل المحفز $= 130 - 30 = 100\ kJ$

حل آخر

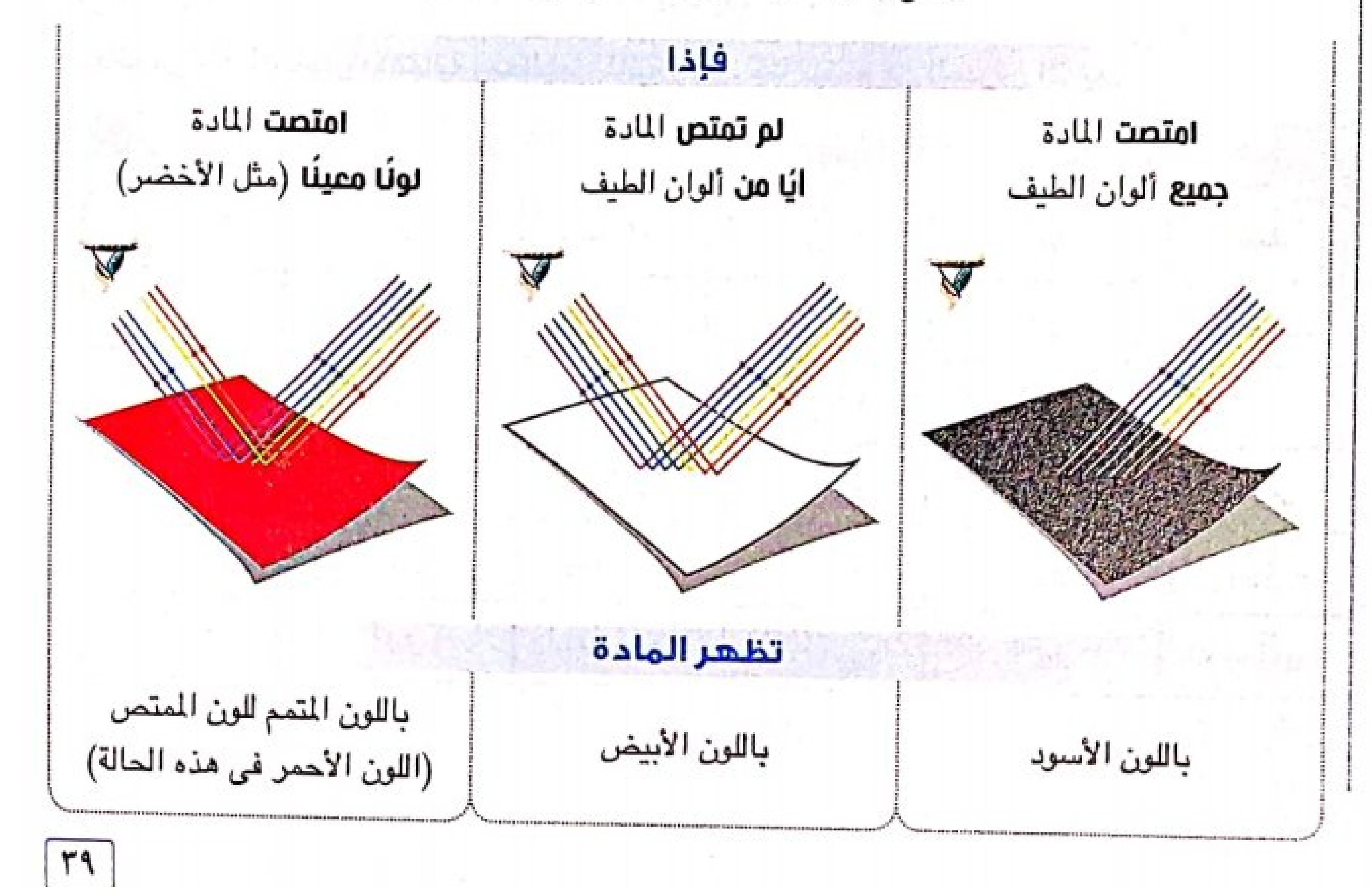
محصلة الطاقة المنطلقة من التفاعل $= 210 - 130 = 80\ kJ$

طاقة تنشيط التفاعل المحفز $= 180 - 80 = 100\ kJ$

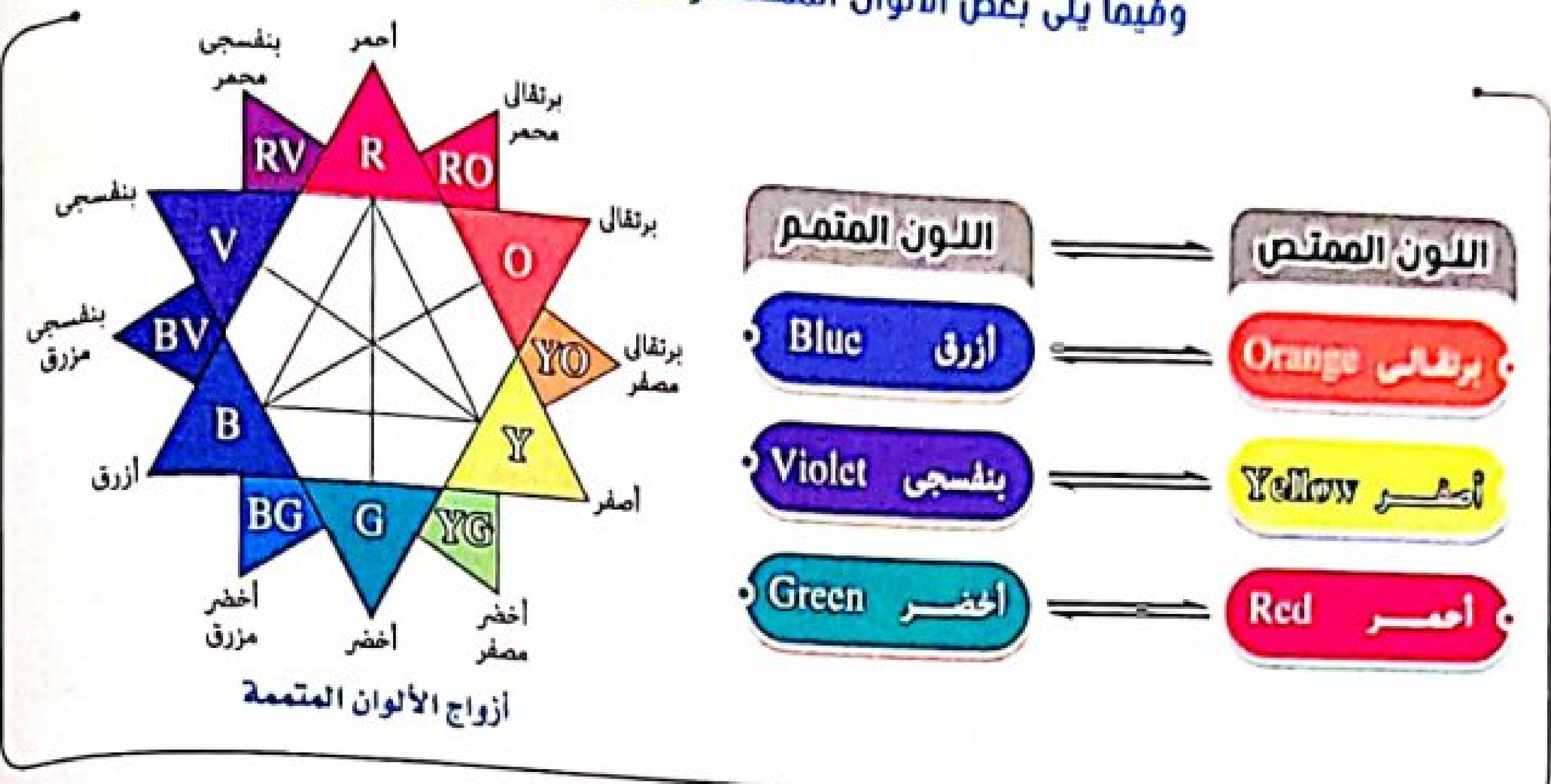
٦ تنوع ألوان أيونات العناصر الانتقالية

تفسير اللون فى المواد

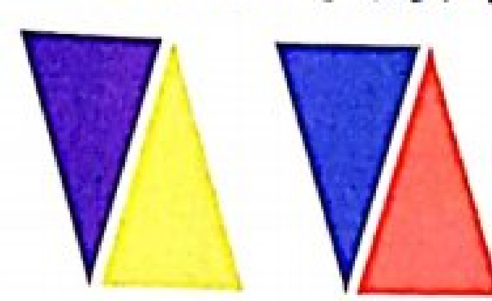
تمتص المواد الملونة **بعض** فوتونات الضوء المرئى،
وما تراه العين هو **محصلة مخلوط الألوان المتبقية** (الألوان المنعكسة)
والتى يطلق عليها **اللون المتمم للون الممتص**



وفيما يلى بعض الألوان الممتصة والألوان المتممة لها :



عند اتحاد أى ضوء (لون) مع الضوء (اللون) المتمم له يتكون ضوء (لون) أبيض




البرتقالى و الأزرق — الأصفر والبنفسجي — الأحمر والأخضر

عند اتحاد أى ضوء مع الضوء المتمم له يتكون ضوء أبيض

العلاقة بين ألوان أيونات العناصر الانتقالية وتركيبها الإلكترونى

- معظم مركبات العناصر الانتقالية ومحاليلها المائية ملونة، كما يتضح من الجدولين التاليين :

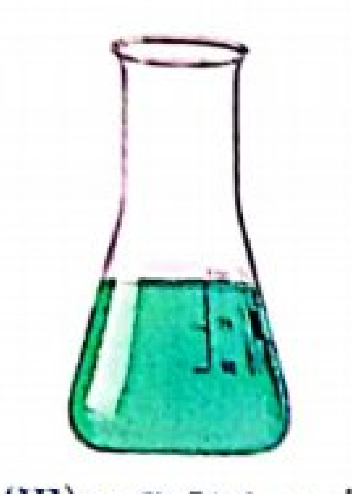
الأيون المتهدرت	عدد إلكترونات (3d)	اللون
$Sc^{3+}_{(aq)}$	$3d^0$	عديم اللون
$Ti^{3+}_{(aq)}$	$3d^1$	بنفسجي محمر
$V^{3+}_{(aq)}$	$3d^2$	أزرق
$Cr^{3+}_{(aq)}$	$3d^3$	أخضر
$Mn^{3+}_{(aq)}$	$3d^4$	بنفسجي
$Mn^{2+}_{(aq)}$	$3d^5$	أحمر وردى

الأيون المتهدرت	عدد إلكترونات (3d)	اللون
$Fe^{3+}_{(aq)}$	$3d^5$	أصفر
$Fe^{2+}_{(aq)}$	$3d^6$	أخضر
$Co^{2+}_{(aq)}$	$3d^7$	أحمر
$Ni^{2+}_{(aq)}$	$3d^8$	أخضر
$Cu^{2+}_{(aq)}$	$3d^9$	أزرق
$Zn^{2+}_{(aq)}$ ، $Cu^{+}_{(aq)}$	$3d^{10}$	عديم اللون

«الجداول للاطلاع فقط»

- ويتضح من الجدولين السابقين أن :

- معظم أيونات العناصر الانتقالية ملونة، بسبب الامتلاء الجزئى لأوربيتالات المستوى الفرعى الأخير $(d^{1:9})$ أى وجود إلكترونات مفردة فى المستوى الفرعى d
- مركبات الكروم (III) Cr^{3+} تظهر باللون الأخضر، **لأنها** تمتص طاقة فوتون الضوء الأحمر فتظهر باللون الأخضر المتمم له.
- أيونات Sc^{3+} ، Cu^{+} ، Zn^{2+} غير ملونة، لأن أوربيتالات المستوى الفرعى $3d$ تكون فارغة فى حالة Sc^{3+} وتامة الامتلاء فى حالتى Cu^{+} و Zn^{2+} وبالتالى لا تتواجد إلكترونات مفردة فى هذه الحالات.



أحد مركبات الكروم (III)

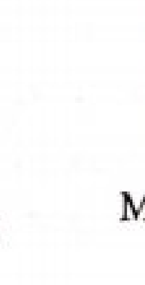
مثال

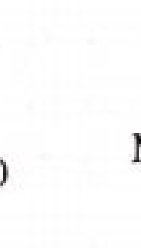
ادرس الشكل التالى، ثم صف التغير الحادث فى لون كل محلول من المحاليل الأربعة

– مع تفسير إجابتك – عند :

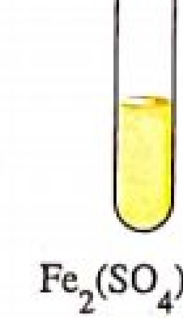
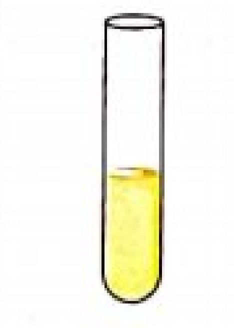
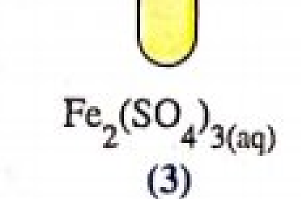
(١) ترك الأنابيب معرضة للهواء الجوى.

(٢) إمرار غاز الهيدروچين فيها.









$Mn_2(SO_4)_{3(aq)}$ (1) — $MnSO_{4(aq)}$ (2) — $Fe_2(SO_4)_{3(aq)}$ (3) — $FeSO_{4(aq)}$ (4)

الحل

(١) يتحول لون المحلول الموجود فى الأنبوبة (4) إلى اللون الأصفر لتأكسد أيون الحديد (II) Fe^{2+} إلى أيون الحديد (III) Fe^{3+} الأكثر ثباتًا.

$$Fe^{2+} : [Ar], 3d^6 \longrightarrow Fe^{3+} : [Ar], 3d^5$$

(٢) يتحول لون المحلول الموجود فى الأنبوبة (1) إلى اللون الأحمر الوردي لاختزال أيون Mn^{3+} إلى أيون Mn^{2+} الأكثر ثباتًا.

$$Mn^{3+} : [Ar], 3d^4 \longrightarrow Mn^{2+} : [Ar], 3d^5$$

عنصر الحديد

56 55.86
Fe
26 [Ar],$4s^2$,$3d^6$
Iron

- **عدده الذرى** 26
- **توزيعه الالكترونى** $_{26}Fe : [Ar], 4s^2, 3d^6$
- **كتلته الذرية الجرامية (الكتلة المولية)** 55.86 g/mol
- **حالات تأكسده الشائعة** له حالتى تأكسد شائعتين، هما :

حالة التأكسد (+2)
تقابل خروج إلكترونى المستوى الفرعى $4s$
$Fe^{2+} : [Ar], 3d^6$

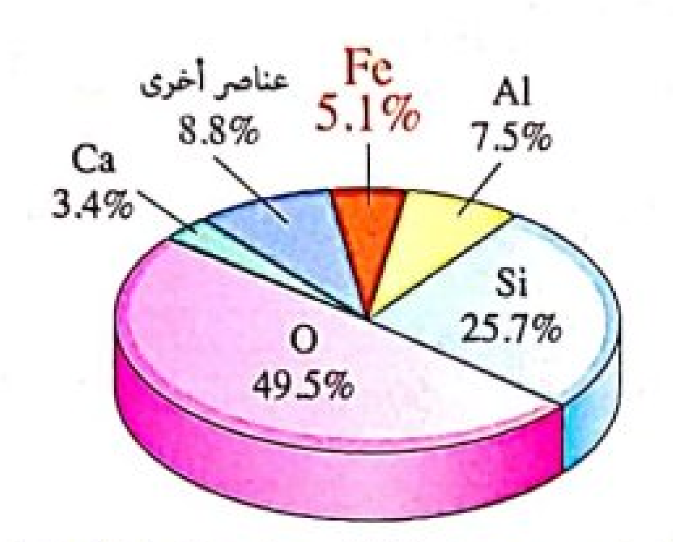
حالة التأكسد (+3)
تقابل خروج إلكترونى $4s$ وإلكترون من $3d$
$Fe^{3+} : [Ar], 3d^5$

- **الصيغ الكيميائية لبعض مركباته**

مجموعات ذرية (أيونات)	أيون حديد (II) Fe^{2+}	أيون حديد (III) Fe^{3+}
CO_3^{2-} كربونات	$FeCO_3$ كربونات حديد (II)	$Fe_2(CO_3)_3$ كربونات حديد (III)
SO_4^{2-} كبريتات	$FeSO_4$ كبريتات حديد (II)	$Fe_2(SO_4)_3$ كبريتات حديد (III)
Cl^- كلوريد	$FeCl_2$ كلوريد حديد (II)	$FeCl_3$ كلوريد حديد (III)
O^{2-} أكسيد	FeO أكسيد حديد (II)	Fe_2O_3 أكسيد حديد (III)
OH^- هيدروكسيد	$Fe(OH)_2$ هيدروكسيد حديد (II)	$Fe(OH)_3$ هيدروكسيد حديد (III)

فلز الحديد

- **عرف** قدماء المصريين الحديد منذ أكثر من ٥٠٠٠ سنة ق.م، وحتى الآن لا يزال الحديد عصب الصناعات الثقيلة، رغم التوسع فى استخدام معادن أخرى.
- **يحتل** الحديد الترتيب الرابع – بعد الأكسجين والسيليكون والألومنيوم – من حيث الانتشار فى القشرة الأرضية.



يشكل الحديد حوالى 5.1% من وزن القشرة الأرضية

- **يشكل** الحديد حوالى 5.1% من وزن القشرة الأرضية وتزداد كميته تدريجيًا كلما اقتربنا من باطن الأرض.
- **لا يوجد** الحديد بشكل حر إلا فى النيازك المتساقطة من الفضاء الخارجى (بنسبة 90%).

خامات الحديد

- يوجد الحديد فى القشرة الأرضية على هيئة خامات طبيعية تحتوى على مختلف أكاسيد الحديد مختلطة بشوائب.

العوامل التى تتوقف عليها صلاحية الخام لاستخلاص الحديد منه

1. نسبة الحديد فى الخام.
2. تركيب الشوائب الموجودة فى الخام.
3. نوعية العناصر الضارة المختلطة بالخام، مثل الكبريت والفوسفور والزرنيخ وغيرها.

أهم خامات الحديد فى مصر



الخام	المجنتيت	الهيماتيت	الليمونيت	السيدريت
الشكل التوضيحى				
الاسم الكيميائى	أكسيد الحديد المغناطيسى	أكسيد الحديد (III)	أكسيد الحديد (III) المتهدرت	كربونات الحديد (II)
صيغته الكيميائية	Fe_3O_4	Fe_2O_3	$2Fe_2O_3.3H_2O$	$FeCO_3$
نسبة الحديد فيه	45 : 70%	50 : 60%	20 : 60%	30 : 42%
خواصه	* أسود اللون. * له خواص مغناطيسية.	* لونه أحمر داكن. * سهل الاختزال.	* أصفر اللون. * سهل الاختزال.	* لونه رمادى مصفر. * سهل الاختزال.
أماكن وجوده فى مصر	الصحراء الشرقية	* الجزء الغربى لمدينة أسوان. * الواحات البحرية.	الواحات البحرية	—

استخلاص الحديد من خاماته

- تتم عملية استخلاص الحديد من خاماته (التعدين) بهدف الحصول على الحديد فى صورة يمكن استخدامها عمليًا.

مراحل استخلاص الحديد من خاماته



أولًا تجهيز خامات الحديد



1 تحسين الخواص الفيزيائية و الميكانيكية لخامات الحديد

أ عملية تكسير خامات الحديد

- تتم عملية تكسير خام الحديد **للحصول على أحجام أصغر** تناسب عمليات الاختزال.

ب عملية تلبيد خامات الحديد

- **تنتج عن** عمليات تكسير الخام وطحنه وتنظيف غازات الفرن العالى **كميات كبيرة من الخام الناعم** الذى **لا يمكن استخدامه مباشرةً** فى الخطوة التالية من عملية الاستخلاص (وهى عملية الاختزال)، **لذا تجرى** لهذا الخام الناعم عملية تجميع للحبيبات الناعمة فى أحجام أكبر تكون متماثلة ومتجانسة وتناسب عملية الاختزال فيما يعرف **بعملية التلبيد**.

عملية التلبيد

ج عملية تركيز خامات الحديد

- **تهدف** هذه العملية **إلى زيادة نسبة الحديد فى خاماته، عن طريق :**
فصل الشوائب والمواد غير المرغوب فيها من الخام والتى تكون مختلطة به.

- **تتم عمليات التركيز باستخدام إحدى الطرق التالية :**
  - خاصية التوتر السطحى.
  - الفصل المغناطيسى.
  - الفصل الكهربى.

٢ تحسين الخواص الكيميائية لخامات الحديد

عملية تحميص خامات الحديد

- تتم عملية تسخين خامات الحديد بشدة فى الهواء، فيما يعرف **بالتحميص**، وذلك بغرض :

أ تجفيف الخام (التخلص من الرطوبة) وزيادة نسبة الحديد فيه

أمثلة

١ تحميص خام السيدريت :

$$2FeCO_{3(s)} \xrightarrow{\Delta} 2FeO_{(s)} + 2CO_{2(g)}$$

كربونات حديد (II) (48.5% Fe) — أكسيد حديد (II)

$$2FeO_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \xrightarrow{\Delta} Fe_2O_{3(s)}$$

أكسيد حديد (II) — (69.6% Fe)

بالجمع

$$2FeCO_{3(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \xrightarrow{\Delta} Fe_2O_{3(s)} + 2CO_{2(g)}$$

(48.5% Fe) — (69.6% Fe)

٢ تحميص خام الليمونيت :

$$2Fe_2O_3.3H_2O_{(s)} \xrightarrow{\Delta} 2Fe_2O_{3(s)} + 3H_2O_{(v)}$$

(40% Fe) — (69.6% Fe)

ب أكسدة بعض الشوائب

أمثلة

١ أكسدة الكبريت :

$$S_{(s)} + O_{2(g)} \xrightarrow{\Delta} SO_{2(g)}$$

ثانى أكسيد الكبريت

٢ أكسدة الفوسفور :

$$4P_{(s)} + 5O_{2(g)} \xrightarrow{\Delta} 2P_2O_{5(v)}$$

خامس أكسيد الفوسفور

ثانيا اختزال خامات الحديد

- **يتم اختزال** أكاسيد الحديد إلى حديد **بطريقتين مختلفتين تبعًا لطبيعة العامل المختزل المستخدم.**

وفيما يلى طريقتى اختزال الهيماتيت فى كل من الفرن العالى وفرن مدركس :

الفرن العالى	فرن مدركس
يتم الاختزال بواسطة (العامل المختزل)	
غاز أول أكسيد الكربون	**الغاز المائى**
الناتج من فحم الكوك	الناتج من الغاز الطبيعى (نسبة غاز الميثان فيه 93%)
• $C_{(s)} + O_{2(g)} \xrightarrow{\Delta} CO_{2(g)}$ • $CO_{2(g)} + C_{(s)} \xrightarrow{\Delta} 2CO_{(g)}$ أول أكسيد الكربون	$2CH_{4(g)} + CO_{2(g)} + H_2O_{(v)} \xrightarrow{\Delta} 3CO_{(g)} + 5H_{2(g)}$ غاز ميثان — الغاز المائى
تفاعل الاختزال	
$Fe_2O_{3(s)} + 3CO_{(g)} \xrightarrow[>700°C]{\Delta} 2Fe_{(s)} + 3CO_{2(g)}$ أكسيد حديد (III) — حديد	$2Fe_2O_{3(s)} + 3CO_{(g)} + 3H_{2(g)} \xrightarrow{\Delta} 4Fe_{(s)} + 3CO_{2(g)} + 3H_2O_{(v)}$ أكسيد حديد (III) — حديد

اذكر دور: فحم الكوك فى الفرن العالى.

يعطى عند احتراقه فى الهواء الساخن غاز ثانى أكسيد الكربون الذى يتفاعل مع الزيادة من فحم الكوك مكونًا غاز أول أكسيد الكربون الذى يقوم بدور العامل المختزل لخامات الحديد فى هذا الفرن.

اختبر نفسك بكتابة المعادلات الكيميائية

- ....
- ....
- ....

ملحوظة

دور الغاز المائى فى فرن مدركس، يختلف عن دوره فى عملية (فيشر – تروبش).

لأن الغاز المائى يقوم بدور العامل المختزل فى فرن مدركس، بينما يتم تحويله إلى وقود سائل فى عملية (فيشر – تروبش)

ثالثًا إنتاج الحديد

- بعد عملية اختزال خام الحديد تأتى المرحلة الأخيرة، وهى مرحلة إنتاج الأنواع المختلفة من الحديد،

أمثلة

- الحديد الزهر.
- الحديد الصلب.

إنتاج الحديد الصلب

- تعتمد صناعة الصلب على عمليتين أساسيتين، هما :
  - التخلص من الشوائب المتبقية فى الحديد الناتج من أفران الاختزال.
  - إضافة عناصر أخرى إلى الحديد، لإكساب الصلب الناتج الخواص المطلوبة للأغراض الصناعية.
- تتم صناعة الصلب باستخدام واحد من ثلاثة أنواع معروفة من الأفران، وهى :
  - المحول الأكسچينى.
  - الفرن المفتوح.
  - الفرن الكهربى.

السبائك

السبيكة هى مادة تتكون من فلزين أو أكثر أو من فلز ولافلز أو أكثر.

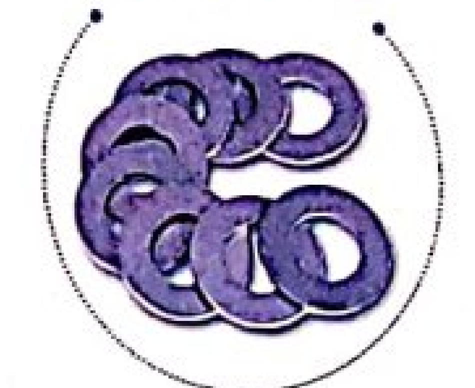
أمثلة

① سبائك تتكون من فلزين أو أكثر :

سبيكة الحديد و الكروم	سبيكة الحديد و المنجنيز	سبيكة الحديد و الفاناديوم	سبيكة الحديد و النيكل
أوانى طهى	أسطوانة منشار كهربى	غطاء محرك سيارة	مسمار حديد مطلى بالنيكل

② سبيكة تتكون من فلز و لافلز :

سبيكة الحديد و الكربون



حلقات مصنوعة من سبيكة الحديد والكربون

طرق تحضير السبائك

تحضر السبائك بإحدى الطريقتين التاليتين :

1. **طريقة الصهر :** يتم فيها صهر الفلزات مع بعضها وترك المصهور ليبرد تدريجيًا.
2. **طريقة الترسيب الكهربى :** يتم فيها ترسيب فلزين أو أكثر كهربيًا فى نفس الوقت.

مثال

تغطية المقابض الحديدية بالنحاس الأصفر (نحاس + خارصين)،
ويتم ذلك بترسيبه كهربيًا من محلول يحتوى أيونات النحاس والخارصين على هذه المقابض.

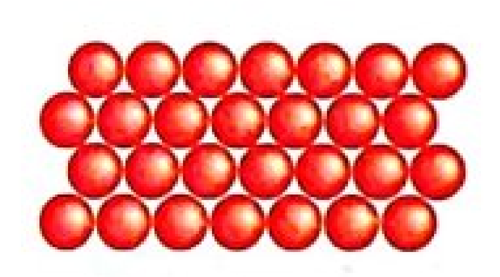
مقبض باب مغطى بطبقة من النحاس الأصفر

من أنواع السبائك

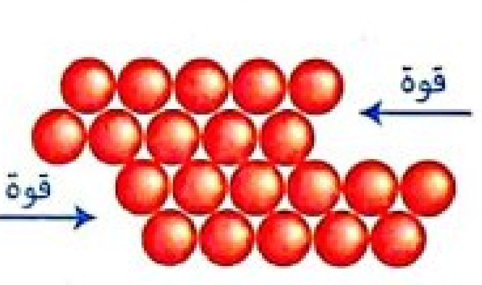
1. سبائك بينيـــة
2. سبائك استبداليـــة
3. سبائك المركبات البينفلزية

١ السبائك البينية

- الحديد النقى ليست له أهمية اقتصادية، لأنه لين نسبيًا وهو يتكون – مثل باقى الفلزات – من شبكة بللورية منتظمة من ذرات مرصوصة رصًا محكمًا بينها فراغات بينية.
- وعند الطرق على الفلز النقى تتحرك كل طبقة من ذراته فوق الطبقة الأخرى، ولكن عند ملء بعض الفراغات البينية فى الشبكة البللورية للفلز النقى بذرات من فلز آخر حجمها أقل من حجم ذرات الفلز النقى، فإن ذلك يعوق انزلاق الطبقات وهو ما يزيد من صلابة الفلز الأصلى بالإضافة إلى تأثر بعض خواصه الفيزيائية الأخرى مثل قابلية الطرق والسحب ودرجة الانصهار والتوصيل الكهربى والخواص المغناطيسية، مكونًا نوعًا من السبائك تعرف باسم **السبائك البينية**.





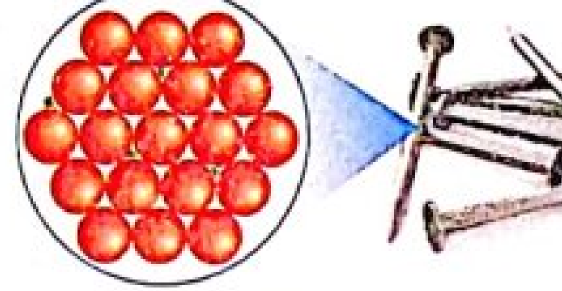


انزلاق طبقات الفلز فى الشبكة البللورية عند الطرق عليها

مثال سبيكة الحديد و الكربون (الحديد الصلب).







الحديد الصلب سبيكة بينية

٢ السبائك الاستبدالية

السبيكة الاستبدالية هى سبيكة تُستبدل فيها بعض ذرات الفلز الأصل بذرات فلز آخر، له نفس خواص الفلز الأصلى من حيث الشكل البللورى ونصف القطر والخواص الكيميائية.

٣ سبائك المركبات البينفلزية

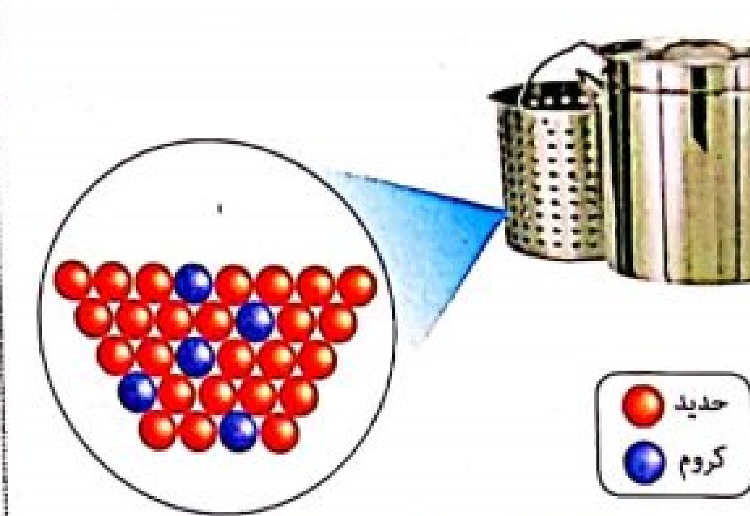
السبيكة البينفلزية هى سبيكة تتحد العناصر المكونة لها، اتحادًا كيميائيًا مكونة مركبات صلبة جديدة، لا تخضع صيغتها الكيميائية لقوانين التكافؤ.

* الفلزات المكونة للسبيكة البينفلزية لا تقع فى مجموعة واحدة فى الجدول الدورى الحديث.

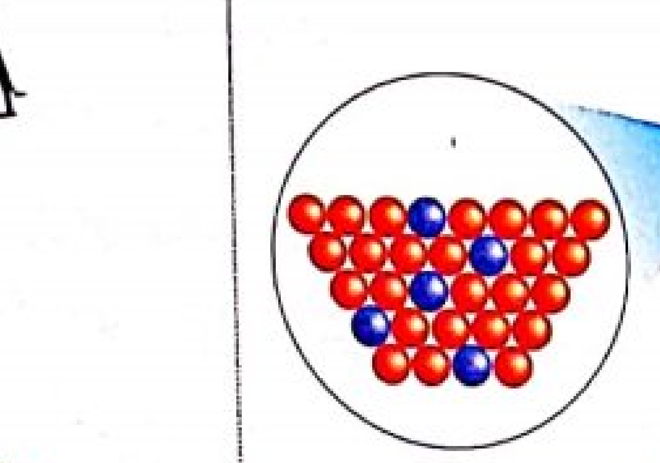
أمثلة

- سبيكة الحديد والكروم (الصلب الذى لا يصدأ).
- سبيكة الحديد والنيكل.
- سبيكة الذهب والنحاس.

- سبيكة (الرصاص – الذهب) Au_2Pb
- سبيكة السيمنتيت Fe_3C
- سبيكتى (الألومنيوم – النيكل) و (الألومنيوم – النحاس) المعروفتين باسم **الديورألومين**.




الصلب الذى لا يصدأ (Stainless steel)
سبيكة استبدالية



خلاط ماء مصنوع من الديورألومين

فسر ؟

* **سبيكة الحديد والكروم من السبائك الاستبدالية**
لتقارب ذرات كل من الحديد والكروم فى نصف القطر الذرى والشكل البللورى والخواص الكيميائية

* **سبيكة السيمنتيت من السبائك البينفلزية**
لأنها تتكون عن طريق الاتحاد الكيميائى بين الحديد والكربون والذى ينتج عنه مركب Fe_3C والذى لا تخضع صيغته لقوانين التكافؤ

أداء ذاتى

اذكر **5 أمثلة** لسبائك يدخل عنصر الألومنيوم فى تركيبها فى حدود ما درست.

....

....

....

الخواص الفيزيائية للحديد

تعتمد **الخواص الفيزيائية** للحديد على مدى نقاته وطبيعة الشوائب الموجودة فيه

أهم خواص الحديد الفيزيائية

١. سهل التشكيل (لين نسبيًا)
٢. قابل للسحب و الطرق
٣. له خواص مغناطيسية
٤. ارتفاع درجة انصهاره ($1538^{\circ}C$)
٥. ارتفاع كثافته ($7.87\ g/cm^3$)

الخواص الكيميائية للحديد

◂ تتعدد **حالات تأكسد الحديد**، وأهمها :

- **حالة التأكسد (+2)** التى تقابل خروج إلكترونى المستوى الفرعى $4s$
- **حالة التأكسد (+3)** التى تقابل خروج إلكترونى المستوى الفرعى $4s$ وإلكترون واحد من المستوى الفرعى $3d$، وهى تمثل الحالة الأكثر ثباتًا للامتلاء النصفى للمستوى الفرعى ($3d^5$).

◂ **لا يعطى الحديد حالة تأكسد (+8)** والتى تدل على خروج جميع إلكترونات المستويين الفرعيين $3d$, $4s$ **بعكس** باقى العناصر التى تسبقه فى السلسلة الانتقالية الأولى.

يتفاعل الحديد مع الكثير من المواد ، منها :

١. الهواء
٢. بخار الماء
٣. اللافلزات
٤. الأحماض

١ تأثير الهواء (الأكسجين) على الحديد

◂ يتفاعل الحديد المسخن لدرجة الاحمرار ($500^{\circ}C$) مع الهواء أو غاز الأكسجين، مكونًا أكسيد الحديد المغناطيسى.

$$3Fe_{(s)} + 2O_{2(g)} \xrightarrow{500^{\circ}C} \underset{\text{أكسيد حديد مغناطيسى}}{Fe_3O_{4(s)}}$$

٢ تأثير بخار الماء على الحديد

- يتفاعل الحديد المسخن لدرجة الاحمرار (500°C) مع بخار الماء، مكونًا أكسيد الحديد المغناطيسي ويتصاعد غاز الهيدروجين.

$$3Fe_{(s)} + 4H_2O_{(v)} \xrightarrow{500^\circ C} Fe_3O_{4(s)} + 4H_{2(g)}$$

أكسيد حديد مغناطيسي

٣ تفاعل الحديد مع اللافلزات

- يتفاعل الحديد مع الكلور، **مكونًا كلوريد الحديد (III)**:

$$2Fe_{(s)} + 3Cl_{2(g)} \xrightarrow{\Delta} 2FeCl_{3(s)}$$

كلوريد حديد (III)

- يتفاعل الحديد مع الكبريت، **مكونًا كبريتيد الحديد (II)**:

$$Fe_{(s)} + S_{(s)} \xrightarrow{\Delta} FeS_{(s)}$$

كبريتيد حديد (II)

٤ تفاعل الحديد مع الأحماض

- **يتدرج أثر الحمض على الحديد، تبعًا لقوته وتركيزه، كالتالي:**

أ الحديد مع الأحماض المخففة

- **الحديد وحمض الهيدروكلوريك المخفف:**

يذوب الحديد في حمض الهيدروكلوريك المخفف، **مكونًا** كلوريد الحديد (II) **و** يتصاعد غاز الهيدروجين.

$$Fe_{(s)} + 2HCl_{(aq)} \xrightarrow{dil} FeCl_{2(aq)} + H_{2(g)}$$

حمض هيدروكلوريك — كلوريد حديد (II)

- **الحديد وحمض الكبريتيك المخفف:**

يذوب الحديد في حمض الكبريتيك المخفف، **مكونًا** كبريتات الحديد (II) **و** يتصاعد غاز الهيدروجين.

$$Fe_{(s)} + H_2SO_{4(aq)} \xrightarrow{dil} FeSO_{4(aq)} + H_{2(g)}$$

حمض كبريتيك — كبريتات حديد (II)

ب الحديد مع الأحماض المركزة

- **الحديد وحمض الكبريتيك المركز:**

لا يؤثر حمض الكبريتيك المركز في الحديد **إلا بعد** التسخين، **ليكون** كبريتات الحديد (II) **و** كبريتات الحديد (III) **و** ثاني أكسيد الكبريت **و** بخار ماء.

$$3Fe_{(s)} + 8H_2SO_{4(l)} \xrightarrow[conc]{\Delta} FeSO_{4(aq)} + Fe_2(SO_4)_{3(aq)} + 4SO_{2(g)} + 8H_2O_{(v)}$$

حمض كبريتيك — كبريتات حديد (II) — كبريتات حديد (III)

- **الحديد وحمض النيتريك المركز:**

يسبب حمض النيتريك المركز خمولًا ظاهريًا للحديد، لتكوّن طبقة رقيقة غير مسامية من الأكسيد على سطح الحديد، تمنع استمرار التفاعل، ويمكن إزالة هذه الطبقة بالحك أو بإذابتها في حمض الهيدروكلوريك المخفف.

ملحوظات

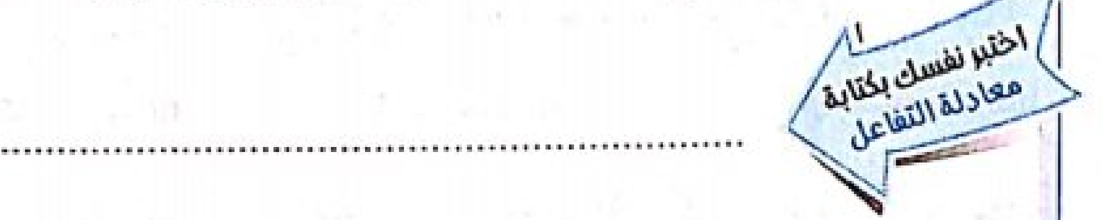
(١) عند تفاعل الحديد مع الكلور، يتكون كلوريد الحديد (III) ولا يتكون كلوريد الحديد (II).

لأن غاز الكلور عامل مؤكسد يحول كلوريد الحديد (II) إلى كلوريد الحديد (III).



(٢) عند تفاعل الحديد مع حمض الهيدروكلوريك المخفف، يتكون كلوريد الحديد (II) ولا يتكون كلوريد الحديد (III).

لأن غاز الهيدروجين المتصاعد عامل مختزل يحول كلوريد الحديد (III) إلى كلوريد الحديد (II).



أكاسيد الحديد

يُعرف للحديد ثلاثة أنواع من الأكاسيد، هي:

1. أكسيد الحديد (II)
2. أكسيد الحديد (III)
3. أكسيد الحديد المغناطيسي

١ أكسيد الحديد (II) FeO

تحضيره

يُحضر أكسيد الحديد (II) بعدة طرق، منها :

١ تسخين أكسالات الحديد (II) بمعزل عن الهواء.

$$\begin{matrix}COO\\|\\COO\end{matrix}\!\!>Fe_{(s)} \xrightarrow[\text{بمعزل عن الهواء}]{\Delta} FeO_{(s)} + CO_{(g)} + CO_{2(g)}$$

أكسالات حديد (II) — أكسيد حديد (II)

- ويلاحظ إنه ينتج عن عملية الاختزال أكسيد الحديد (II) وليس أكسيد الحديد (III)، لأن غاز أول أكسيد الكربون الناتج من التفاعل عامل مختزل، يحول أكسيد الحديد (III) إلى أكسيد الحديد (II).

٢ اختزال الاكاسيد الأعلى (Fe_2O_3 ، Fe_3O_4)، بواسطة :

الهيدروجين (H_2)	أول أكسيد الكربون (CO)
$Fe_2O_{3(s)} + H_{2(g)} \xrightarrow{400^\circ : 700^\circ C} 2FeO_{(s)} + H_2O_{(v)}$ (أكسيد حديد (III) → أكسيد حديد (II))	$Fe_2O_{3(s)} + CO_{(g)} \xrightarrow{400^\circ : 700^\circ C} 2FeO_{(s)} + CO_{2(g)}$ (أكسيد حديد (III) → أكسيد حديد (II))
$Fe_3O_{4(s)} + H_{2(g)} \xrightarrow{400^\circ : 700^\circ C} 3FeO_{(s)} + H_2O_{(v)}$ (أكسيد حديد مغناطيسى → أكسيد حديد (II))	$Fe_3O_{4(s)} + CO_{(g)} \xrightarrow{400^\circ : 700^\circ C} 3FeO_{(s)} + CO_{2(g)}$ (أكسيد حديد مغناطيسى → أكسيد حديد (II))

خواصه

١ مسحوق أكسيد الحديد (II) أسود اللون، لا يذوب فى الماء.

٢ يتأكسد أكسيد الحديد (II) بسهولة فى الهواء الساخن، مكونًا أكسيد الحديد (III).

$$4FeO_{(s)} + O_{2(g)} \xrightarrow{\Delta} 2Fe_2O_{3(s)}$$

أكسيد حديد (II) — أكسيد حديد (III)

٣ يتفاعل أكسيد الحديد (II) مع الأحماض المعدنية المخففة (كحمض الكبريتيك المخفف) مكونًا ملح الحديد (II) وماء.

$$FeO_{(s)} + H_2SO_{4(aq)} \xrightarrow{dil} FeSO_{4(aq)} + H_2O_{(l)}$$

أكسيد حديد (II) — حمض كبريتيك — كبريتات حديد (II) — ماء

٢ أكسيد الحديد (III) Fe_2O_3

وجوده

- يوجد أكسيد الحديد (III) فى الطبيعة فى خام الهيماتيت.



يستخلص Fe_2O_3 من خام الهيماتيت

تحضيره

يُحضر أكسيد الحديد (III) بعدة طرق، منها :

١ إضافة محلول قلوى – مثل هيدروكسيد الأمونيوم – إلى أحد محاليل أملاح الحديد (III)، تُكون راسب بنى محمر من هيدروكسيد الحديد (III)، والذى يتحول بالتسخين عند درجة حرارة أعلى من 200°C إلى أكسيد الحديد (III).

$$FeCl_{3(aq)} + 3NH_4OH_{(aq)} \longrightarrow 3NH_4Cl_{(aq)} + Fe(OH)_{3(s)}$$

كلوريد حديد (III) — هيدروكسيد أمونيوم — هيدروكسيد حديد (III)

$$2Fe(OH)_{3(s)} \xrightarrow[>200^\circ C]{\Delta} Fe_2O_{3(s)} + 3H_2O_{(v)}$$

هيدروكسيد حديد (III) — أكسيد حديد (III)

٢ تسخين كبريتات الحديد (II).

$$2FeSO_{4(s)} \xrightarrow{\Delta} Fe_2O_{3(s)} + SO_{2(g)} + SO_{3(g)}$$

كبريتات حديد (II) — أكسيد حديد (III)

٣ أكسدة أكسيد الحديد (II) فى الهواء الساخن.

$$2FeO_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \xrightarrow{\Delta} Fe_2O_{3(s)}$$

أكسيد حديد (II) — أكسيد حديد (III)

٤ تسخين أكسيد الحديد المغناطيسى فى الهواء.

$$2Fe_3O_{4(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \xrightarrow{\Delta} 3Fe_2O_{3(s)}$$

أكسيد حديد مغناطيسى — أكسيد حديد (III)

خواصه

١ مسحوق أكسيد الحديد (III) أحمر اللون، لا يذوب فى الماء.

٢ يستخدم أكسيد الحديد (III) كلون أحمر فى الدهانات.



يستخدم أكسيد الحديد (III) كلون أحمر فى الدهانات

٣ يتفاعل أكسيد الحديد (III) مع الأحماض المعدنية المركزة الساخنة، مُكونًا أملاح الحديد (III) و بخار ماء.

$$Fe_2O_{3(s)} + 3H_2SO_{4(l)} \xrightarrow[conc]{\Delta} Fe_2(SO_4)_{3(aq)} + 3H_2O_{(v)}$$

أكسيد حديد (III) — كبريتات حديد (III)

٣ أكسيد الحديد المغناطيسى Fe_3O_4

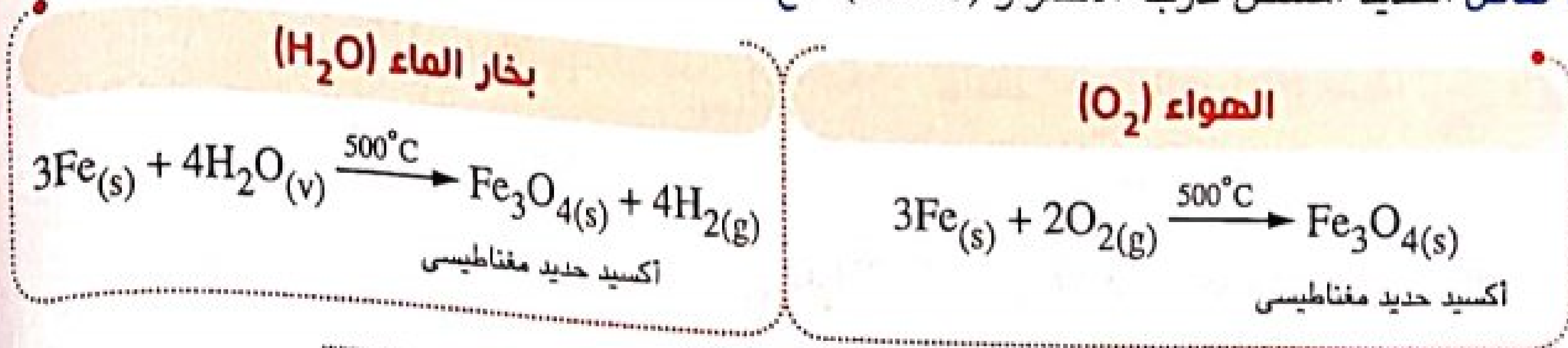
وجوده

- يوجد أكسيد الحديد المغناطيسى فى الطبيعة ويعرف **بالمجنتيت**.
وهو **اكسيد مختلط** من أكسيد الحديد (II) FeO وأكسيد الحديد (III) Fe_2O_3، **لذا فإن صيغته الكيميائية هى مجموع الصيغتين معًا** (Fe_3O_4)

تحضيره

- **يُحضر أكسيد الحديد المغناطيسى بعدة طرق، منها :**

1. **تفاعل** الحديد المسخن لدرجة الاحمرار (500°C)، مع :



2. **اختزال** أكسيد الحديد (III) :

$$3Fe_2O_{3(s)} + CO_{(g)} \xrightarrow{230°:300°C} 2Fe_3O_{4(s)} + CO_{2(g)}$$

أكسيد حديد (III) ← أكسيد حديد مغناطيسى

خواصه

1. مسحوق أكسيد الحديد المغناطيسى أسود اللون، **له خواص مغناطيسية قوية.**

2. **يتفاعل** أكسيد الحديد المغناطيسى مع الأحماض المركزة الساخنة مكونًا **أملاح كل من الحديد (II) ، الحديد (III)** وبخار الماء، **مما يثبت أنه** أكسيد مختلط من أكسيدى (Fe^{2+} ، Fe^{3+}).

$$Fe_3O_{4(s)} + 4H_2SO_{4(l)} \xrightarrow[conc]{\Delta} FeSO_{4(aq)} + Fe_2(SO_4)_{3(aq)} + 4H_2O_{(v)}$$

أكسيد حديد مغناطيسى — كبريتات حديد (II) — كبريتات حديد (III)

3. **يتأكسد** أكسيد الحديد المغناطيسى عند تسخينه **فى الهواء مكونًا أكسيد الحديد (III).**

$$2Fe_3O_{4(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \xrightarrow{\Delta} 3Fe_2O_{3(s)}$$

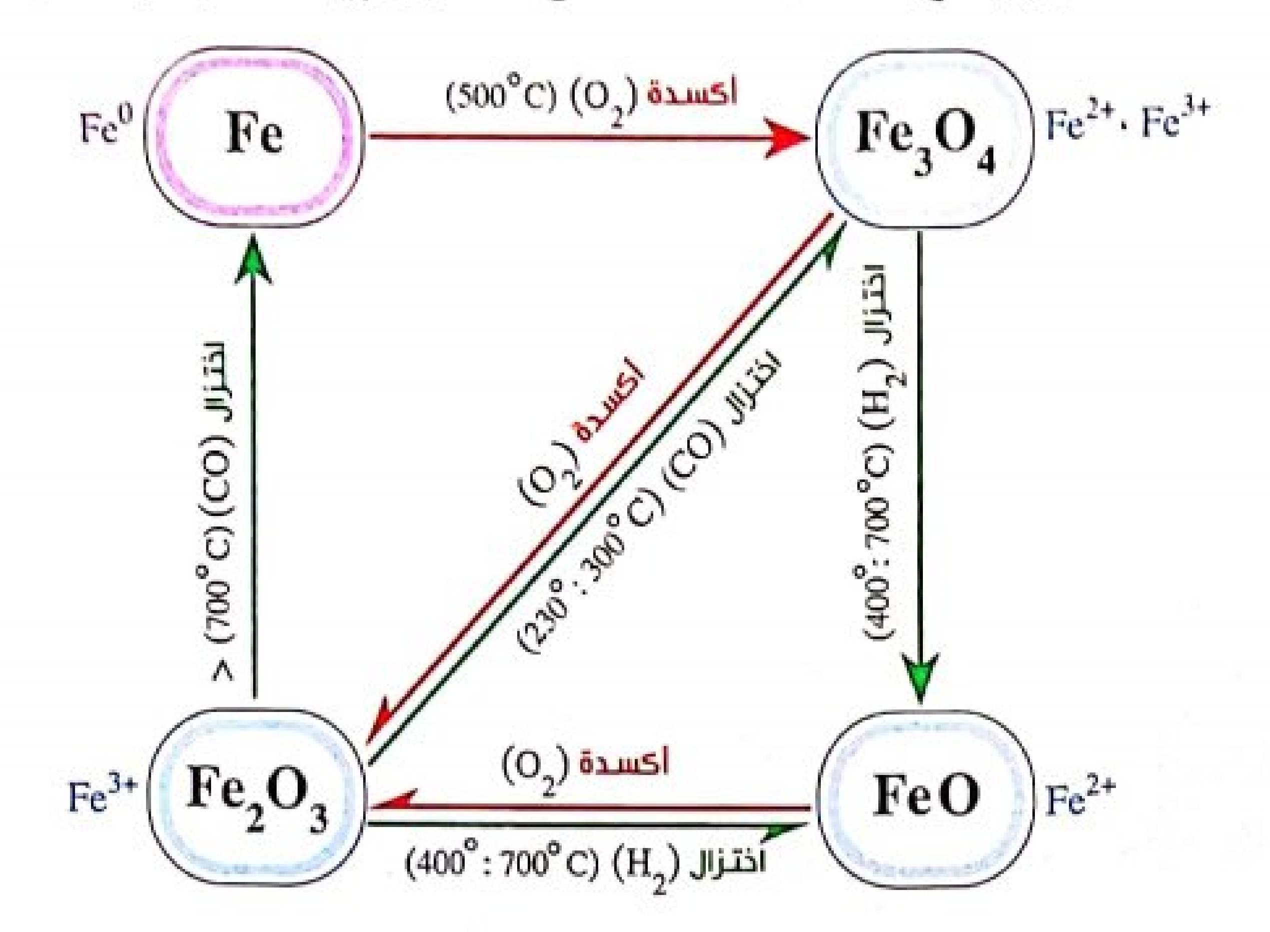
أكسيد حديد مغناطيسى — أكسيد حديد (III)

4. **يختزل** أكسيد الحديد المغناطيسى **بالهيدروچين أو أول أكسيد الكربون مكونًا أكسيد الحديد (II).**

$$* \; Fe_3O_{4(s)} + H_{2(g)} \xrightarrow{400°:700°C} 3FeO_{(s)} + H_2O_{(v)}$$

$$* \; Fe_3O_{4(s)} + CO_{(g)} \xrightarrow{400°:700°C} 3FeO_{(s)} + CO_{2(g)}$$

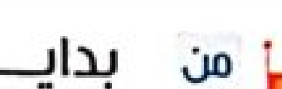
المخطط التالى يوضح تفاعلات الأكسدة و الاختزال بين الحديد وأكاسيده :





البــاب 2

التحـليل الكيميـائى



الدرس الأول من بدايـــــة البـــــاب.
إلى ما قبل الكشف عن الكاتيونـــات.

الدرس الثانى من الكشـــف عن الكاتيونـــات.
إلى ما قبل التحليل الكيميائى الكمى.

الدرس الثالث من التحليل الكيميائى الكمى.
إلى نهايـة البـــاب.

التحليل الكيميائى

التحليل الكيميائى أحد فروع علم الكيمياء التى تساهم بدور كبير فى :

- تقدم علم الكيمياء.
- تطوير مجالات العلوم المختلفة، كما يتضح مما يلى :

١ دور التحليل الكيميائى فى مجال الطب :

- تقدير كميات المكونات الفعالة فى الدواء.
- تســهيل مهمة الطبيب فى التشـخيص والعلاج كما فــى تقديـر نسـب كل من السـكر والـزلال والبولينا والكوليسترول فى الدم والبول.

تحليل فورى لسكر الجلوكوز فى الدم

٢ دور التحليل الكيميائى فى مجال الزراعة :

معرفـة خـواص التربة مـن حيث الحموضـة والقاعدية ونـوع ونسـب العناصر الموجودة بهـا وبالتالى إمكانية تحسـين خواصهـا ومعالجتهـا بالأسـمدة المناسـبة، لضمان جودة المحاصيل.



جهاز قياس pH الرقمى المستخدم فى قياس حموضة أو قاعدية التربة

٣ دور التحليل الكيميائى فى مجال الصناعة :

تحديد مـدى مطابقـة الخامـات والمنتجـات الصناعية للمواصفات القياسية.

٤ دور التحليل الكيميائى فى مجال البيئة :

- معرفـة وقياس محتـوى المياه والأغذية مـن الملوثات البيئية الضارة.
- معرفة وقياس نسب غازات أول أكسيد الكربون (CO) وثانى أكسـيد الكبريت (SO_2) وأكاسيد النيتروجين فى الهواء الجوى.



جهاز pH الرقمى تظهر على شاشته قيمة pH للمطر الحامضى

أنواع التحليل الكيميائى

يتم التحليل الكيميائى لمعرفة الرموز والصيغ الكيميائية لـ :

- العناصر المكونة للمواد
- المواد المكونة للمخاليط

وذلك من خلال نوعين من التحاليل، هما :

التحليل الوصفى (الكيفى أو النوعى)	التحليل الكمى
بهدف	
التعرف على المكونات المجهولة بالمواد، سواء كانت : • مادة نقية (عنصر أو أملاح بسيطة). • مخلوط من عدة مواد.	تقدير نسبة كل مكون من المكونات الأساسية فى المادة المجهولة

تُجرى عمليات التحليل الكيفى أولًا للتعرف على مكونات المادة، حتى نتمكن من اختيار أنسب الطرق لتحليلها كميًا.

التحليل الكيميائى الوصفى

التحليل الكيميائى الوصفى هو سلسلة من التفاعلات المناسبة التى تُجرى للكشف عن المكونات الأساسية لمادة مجهولة، على أساس التغيرات الحادثة فى هذه التفاعلات.

وإذا اتضح من التحليل الوصفى للمادة أنها :

نقية	مخلوط
فإنه يمكن التعرف عليها من ثوابتها الفيزيائية، مثل : • درجة الانصهار. • درجة الغليان. • الكتلة المولية ... ألخ.	فإنه يجب أولًا فصل مكوناتها النقية – كل مادة على حدى – ثم الكشف عنها بالكاشف المناسب

يصنف التحليل الكيميائى الوصفى إلى فرعين، هما :

تحليل المركبات العضوية	تحليل المركبات غير العضوية
يتم فيه الكشف عن العناصر والمجموعات الوظيفية الموجودة فى المركب، بغرض التعرف عليه	يتم فيه الكشف عن الأيونات التى يتكون منها المركب غير العضوى (الأملاح الأيونية البسيطة)، ويشمل الكشف عن : • الأنيونات (الشقوق الحامضية). • الكاتيونات (الشقوق القاعدية).

★ وسنكتفى فى دراسة التحليل الكيميائى الوصفى بدراسة الكشف عن الأنيونات و الكاتيونات فى المركبات غير العضوية.

الكشف عن الأنيونات (الشقوق الحامضية) فى المركبات غير العضوية

تقسم الأنيونات إلى ثلاث مجموعات – يوضحها المخطط الآتى – ولكل منها كاشف معين، تسمى به المجموعة.



أولًا مجموعة أنيونات حمض الهيدروكلوريك المخفف

تشتمل هذه المجموعة على الأنيونات التالية :



شاهد الفيديو

أساس الكشف

حمض الهيدروكلوريك أكثر ثباتًا من الأحماض التى اشتقت منها أنيونات هذه المجموعة، لذا عند تفاعله مع أملاحها، فإن الحمض الأكثر ثباتًا يطرد الحمض الأقل ثباتًا (السهل التطاير أو الانحلال) فى صورة غاز، يمكن التعرف عليه بالكاشف المناسب.

خطأ شائع: اعتبار أن حمض الهيدروكلوريك أكثر قوة أو أكثر نشاطًا من الأحماض التى اشتقت منها أنيونات هذه المجموعة والصواب أنه أكثر ثباتًا

ملحوظة

يفضل التسخين الهين فى تفاعلات الكشف عن أنيونات مجموعة حمض الهيدروكلوريك المخفف.
لأن ذلك يساعد على طرد الغازات الناتجة، فيسهل الكشف عنها.

١ أنيون الكربونات CO_3^{2-} | ٢ أنيون البيكربونات HCO_3^-


شاهد الفيديو



التجربة الأساسية

شاهد الفيديو

عند إضافة حمض الهيدروكلوريك المخفف إلى :

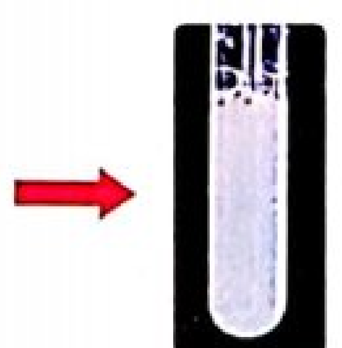
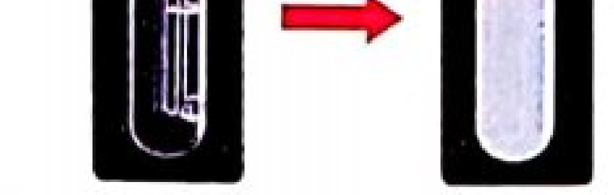
ملح الكربونات الصلب	ملح البيكربونات الصلب

يحدث فوران لتصاعد غاز ثانى أكسيد الكربون

الذى يعكر ماء الجير الرائق عند إمراره فيه لمدة قصيرة – Short Time –

$$\underset{\text{كربونات صوديوم}}{Na_2CO_{3(s)}} + \underset{\text{حمض هيدروكلوريك}}{2HCl_{(aq)}} \xrightarrow{dil} \underset{\text{كلوريد صوديوم}}{2NaCl_{(aq)}} + \underset{\text{ماء}}{H_2O_{(l)}} + \underset{\text{ثانى أكسيد الكربون}}{CO_{2(g)}}$$

$$\underset{\text{بيكربونات صوديوم}}{NaHCO_{3(s)}} + \underset{\text{حمض هيدروكلوريك}}{HCl_{(aq)}} \xrightarrow{dil} \underset{\text{كلوريد صوديوم}}{NaCl_{(aq)}} + \underset{\text{ماء}}{H_2O_{(l)}} + \underset{\text{ثانى أكسيد الكربون}}{CO_{2(g)}}$$


شاهد الفيديو

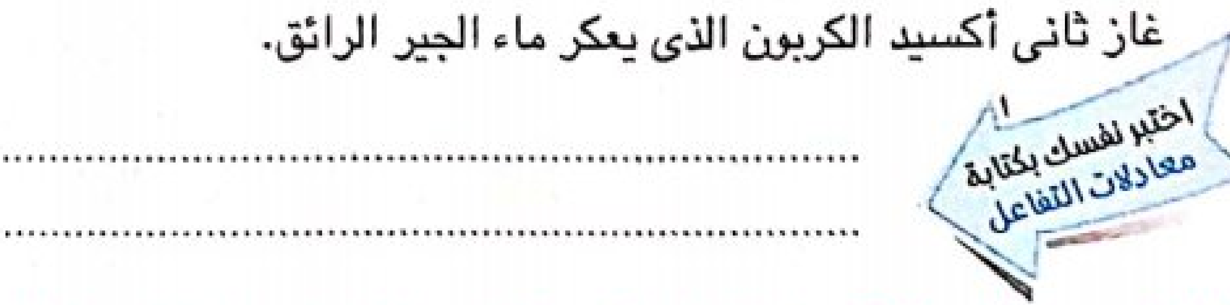
تعكر ماء الجير الرائق عند إمرار غاز CO_2 فيه لمدة قصيرة

$$\underset{\text{ثانى أكسيد الكربون}}{CO_{2(g)}} + \underset{\text{هيدروكسيد كالسيوم (ماء الجير الرائق)}}{Ca(OH)_{2(aq)}} \xrightarrow{S.T} \underset{\text{كربونات كالسيوم}}{CaCO_{3(s)}} + \underset{\text{ماء}}{H_2O_{(l)}}$$

ملحوظات

(١) لا يصلح حمض الهيدروكلوريك المخفف فى التمييز بين ملحى كربونات و بيكربونات الصوديوم.

لأن كلًا منهما يكوّن مع حمض الهيدروكلوريك المخفف غاز ثانى أكسيد الكربون الذى يعكر ماء الجير الرائق.

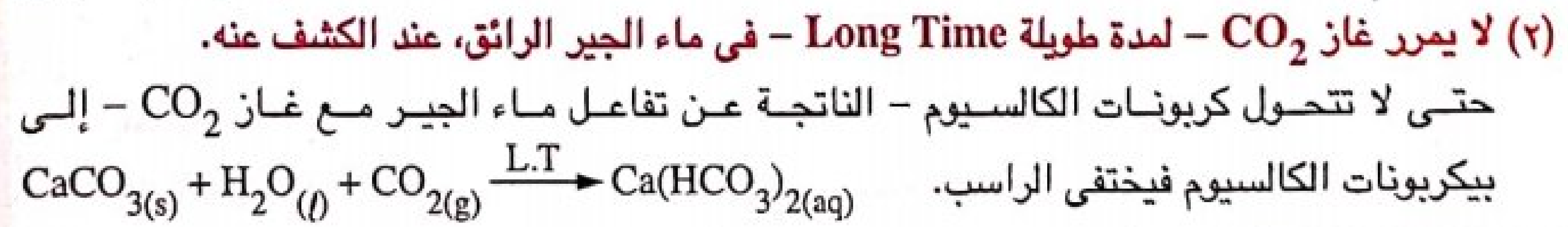


- ....
- ....

تصاعد فقاعات غاز ثانى أكسيد الكربون

(٢) لا يمرر غاز CO_2 – لمدة طويلة Long Time – فى ماء الجير الرائق، عند الكشف عنه.

حتى لا تتحول كربونات الكالسيوم – الناتجة عن تفاعل ماء الجير مع غاز CO_2 – إلى بيكربونات الكالسيوم فيختفى الراسب.



$$CaCO_{3(s)} + H_2O_{(l)} + CO_{2(g)} \xrightarrow{L.T} Ca(HCO_3)_{2(aq)}$$

التجربة التأكيدية

عند إضافة محلول كبريتات الماغنسيوم إلى :

محلول ملح الكربونات

يتكون راسب أبيض على البارد من كربونات الماغنسيوم يذوب فى حمض الهيدروكلوريك

$$\underset{\text{كربونات صوديوم}}{Na_2CO_{3(aq)}} + \underset{\text{كبريتات ماغنسيوم}}{MgSO_{4(aq)}} \longrightarrow \underset{\text{كبريتات صوديوم}}{Na_2SO_{4(aq)}} + \underset{\text{كربونات ماغنسيوم (راسب أبيض)}}{MgCO_{3(s)}}$$

$$\underset{\text{كربونات ماغنسيوم}}{MgCO_{3(s)}} + \underset{\text{حمض هيدروكلوريك}}{2HCl_{(aq)}} \xrightarrow{dil} \underset{\text{كلوريد ماغنسيوم}}{MgCl_{2(aq)}} + \underset{\text{ماء}}{H_2O_{(l)}} + \underset{\text{ثانى أكسيد الكربون}}{CO_{2(g)}}$$

محلول ملح البيكربونات

يتكون راسب أبيض من كربونات الماغنسيوم بعد التسخين

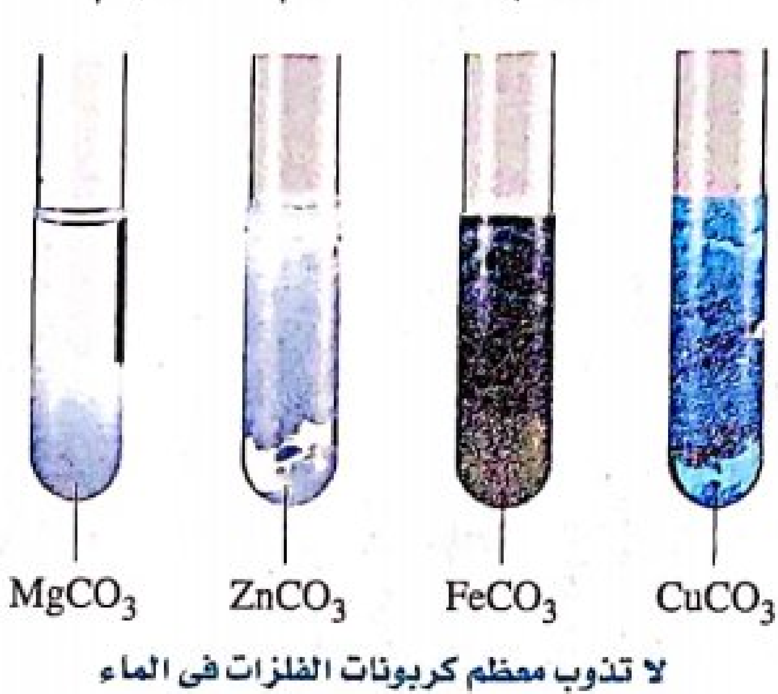
$$\underset{\text{بيكربونات صوديوم}}{2NaHCO_{3(aq)}} + \underset{\text{كبريتات ماغنسيوم}}{MgSO_{4(aq)}} \longrightarrow \underset{\text{كبريتات صوديوم}}{Na_2SO_{4(aq)}} + \underset{\text{بيكربونات ماغنسيوم}}{Mg(HCO_3)_{2(aq)}}$$

$$\underset{\text{بيكربونات ماغنسيوم}}{Mg(HCO_3)_{2(aq)}} \xrightarrow{\Delta} \underset{\text{كربونات ماغنسيوم (راسب أبيض)}}{MgCO_{3(s)}} + \underset{\text{ماء}}{H_2O_{(l)}} + \underset{\text{ثانى أكسيد الكربون}}{CO_{2(g)}}$$

ملحوظات

شاهد الفيديو

* جميع أملاح **البيكربونات قابلة** للذوبان فى الماء.
* جميع أملاح **كربونات الفلزات** :
  - **تذوب فى** الأحماض.
  - **لا تذوب** فى الماء، عدا كربونات الصوديوم و البوتاسيوم و الأمونيوم.



لا تذوب معظم كربونات الفلزات فى الماء



٣ أنيون الكبريتيت SO_3^{2-}

٤ أنيون الكبريتيد S^{2-}

٥ أنيون الثيوكبريتات $S_2O_3^{2-}$





شاهد الفيديو



شاهد الفيديو



شاهد الفيديو

عند إضافة حمض الهيدروكلوريك المخفف إلى :

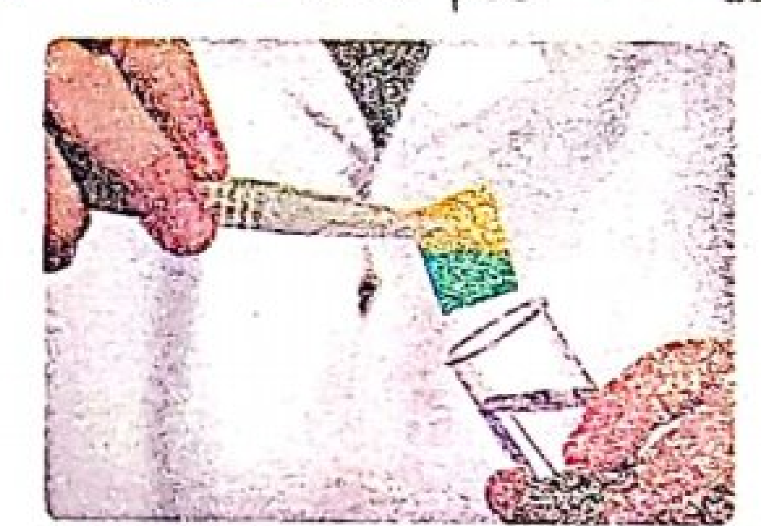
ملح الكبريتيت الصلب

يتصاعد غاز ثانى أكسيد الكبريت ذو الرائحة النفاذة

$$Na_2SO_{3(s)} + 2HCl_{(aq)} \xrightarrow{dil} 2NaCl_{(aq)} + H_2O_{(l)} + SO_{2(g)}$$

كبريتيت صوديوم + حمض هيدروكلوريك ← كلوريد صوديوم + ماء + ثانى أكسيد الكبريت

* عند تعرض ورقة مبللة بمحلول ثانى كرومات البوتاسيوم المحمضة بحمض الكبريتيك المركز لغاز ثانى أكسيد الكبريت المتصاعد فإنها تخضر، لتكون مادة كبريتات الكروم (III) خضراء اللون.



يخضر غاز SO_2 ورقة مبللة بمحلول $K_2Cr_2O_7$ المحمضة بحمض H_2SO_4 المركز

$$K_2Cr_2O_{7(aq)} + 3SO_{2(g)} + H_2SO_{4(aq)} \longrightarrow K_2SO_{4(aq)} + Cr_2(SO_4)_{3(aq)} + H_2O_{(l)}$$

ثانى كرومات بوتاسيوم + ثانى أكسيد الكبريت + حمض كبريتيك مركز ← كبريتات بوتاسيوم + كبريتات كروم (III) + ماء

ملح الكبريتيد الصلب

يتصاعد غاز كبريتيد الهيدروچين ذو الرائحة الكريهة

$$Na_2S_{(s)} + 2HCl_{(aq)} \xrightarrow{dil} 2NaCl_{(aq)} + H_2S_{(g)}$$

كبريتيد صوديوم + حمض هيدروكلوريك ← كلوريد صوديوم + كبريتيد هيدروچين

* عند تعرض ورقة مبللة بمحلول أسيتات الرصاص (II) لغاز كبريتيد الهيدروچين المتصاعد فإنها تسود، لتكون مادة كبريتيد الرصاص (II) سوداء اللون.



يسود غاز H_2S ورقة مبللة بمحلول أسيتات الرصاص (II)

$$(CH_3COO)_2Pb_{(aq)} + H_2S_{(g)} \longrightarrow 2CH_3COOH_{(aq)} + PbS_{(s)}$$

أسيتات رصاص (II) + كبريتيد هيدروچين ← حمض أسيتيك + كبريتيد رصاص (II)

ملح الثيوكبريتات الصلب

يتصاعد غاز ثانى أكسيد الكبريت ويظهر راسب أصفر، نتيجة لتعلق الكبريت فى المحلول



تعلق الكبريت فى المحلول يظهر على هيئة راسب أصفر

$$Na_2S_2O_{3(s)} + 2HCl_{(aq)} \xrightarrow{dil} 2NaCl_{(aq)} + H_2O_{(l)} + SO_{2(g)} + S_{(s)}$$

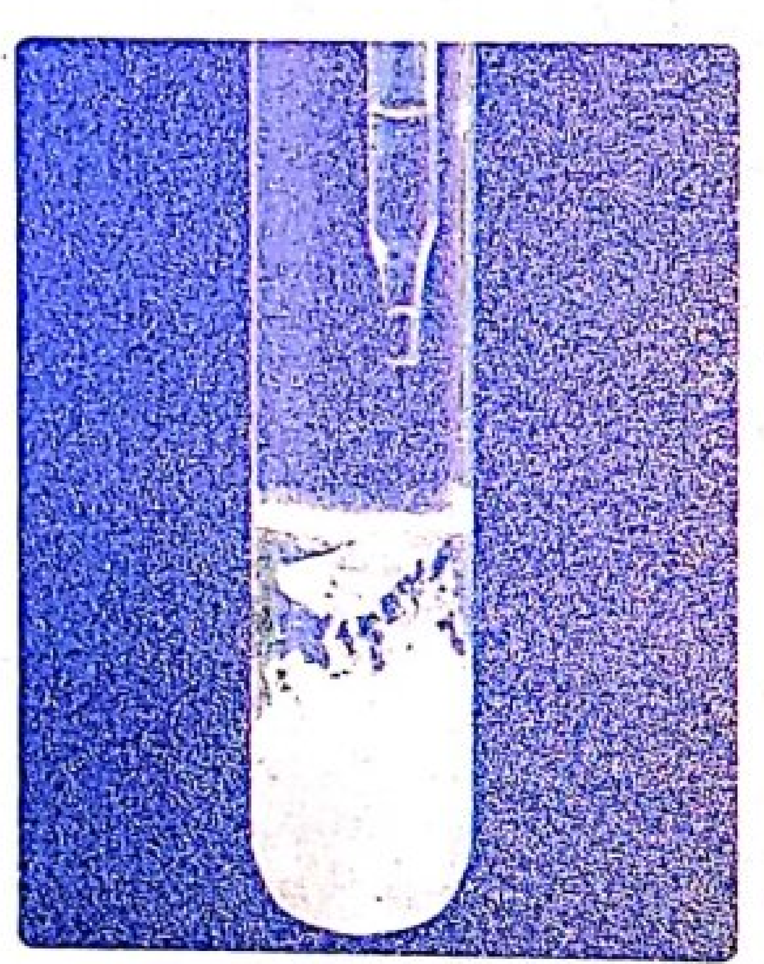
ثيوكبريتات صوديوم + حمض هيدروكلوريك ← كلوريد صوديوم + ماء + ثانى أكسيد الكبريت + كبريت

التجربة التأكيدية

عند إضافة محلول نترات الفضة إلى :

محلول ملح الكبريتيت

يتكون راسب أبيض من كبريتيت الفضة يسود بالتسخين



راسب كبريتيت الفضة الأبيض

$$Na_2SO_{3(aq)} + 2AgNO_{3(aq)} \longrightarrow Ag_2SO_{3(s)} + 2NaNO_{3(aq)}$$

كبريتيت صوديوم + نترات فضة ← كبريتيت فضة (راسب أبيض) + نترات صوديوم

محلول ملح الكبريتيد

يتكون راسب أسود من كبريتيد الفضة



راسب كبريتيد الفضة الأسود

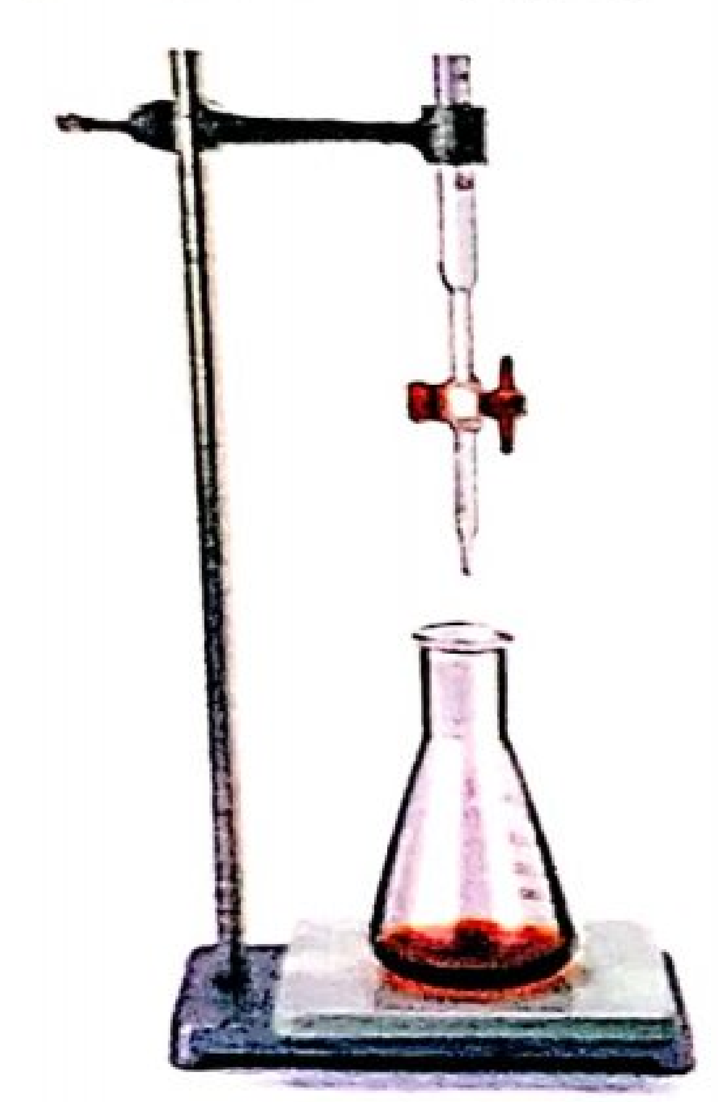
$$Na_2S_{(aq)} + 2AgNO_{3(aq)} \longrightarrow 2NaNO_{3(aq)} + Ag_2S_{(s)}$$

كبريتيد صوديوم + نترات فضة ← نترات صوديوم + كبريتيد فضة (راسب أسود)

عند إضافة محلول اليود إلى :

محلول ملح الثيوكبريتات

يزول لون محلول اليود البنى،
لتكون محلول يوديد الصوديوم عديم اللون



يزول لون محلول اليود البنى عند تفاعله مع محلول ثيوكبريتات الصوديوم

$$2Na_2S_2O_{3(aq)} + I_{2(aq)} \longrightarrow Na_2S_4O_{6(aq)} + 2NaI_{(aq)}$$

ثيوكبريتات صوديوم + يود ← رباعى ثيونات صوديوم + يوديد صوديوم

٦ أيون النيتريت NO_2^-



التجربة الأساسية

عند إضافة حمض الهيدروكلوريك المخفف إلى :

ملح النيتريت الصلب

يتصاعد غاز أكسيد النيتريك عديم اللون والذى يتحول عند فوهة إناء التفاعل إلى اللون البنى المحمر لاتحاده بالأكسچين مكونًا غاز ثانى أكسيد النيتروچين.

$$NaNO_{2(s)} + HCl_{(aq)} \longrightarrow NaCl_{(aq)} + HNO_{2(aq)}$$

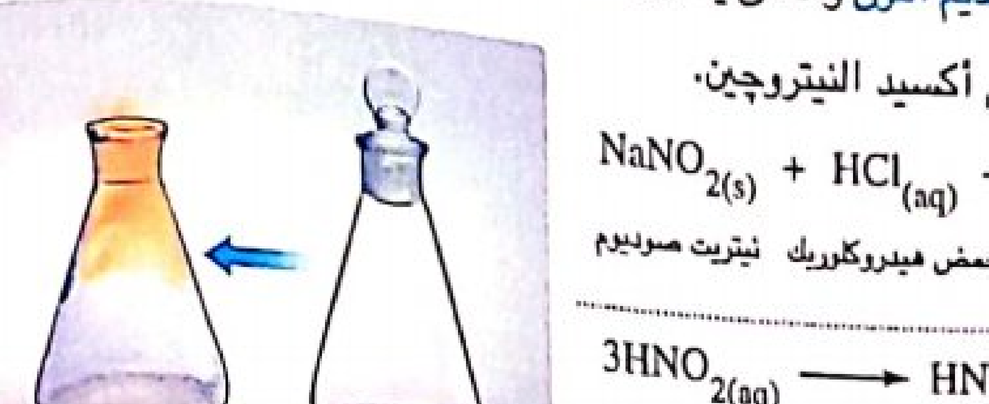
نيتريت صوديوم — حمض هيدروكلوريك — كلوريد صوديوم — حمض نيتروز

$$3HNO_{2(aq)} \longrightarrow HNO_{3(aq)} + H_2O_{(l)} + 2NO_{(g)}$$

حمض نيتروز — حمض نيتريك — ماء — أكسيد نيتريك

$$2NO_{(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2NO_{2(g)}$$

أكسيد نيتريك — أكسچين — ثانى أكسيد النيتروچين



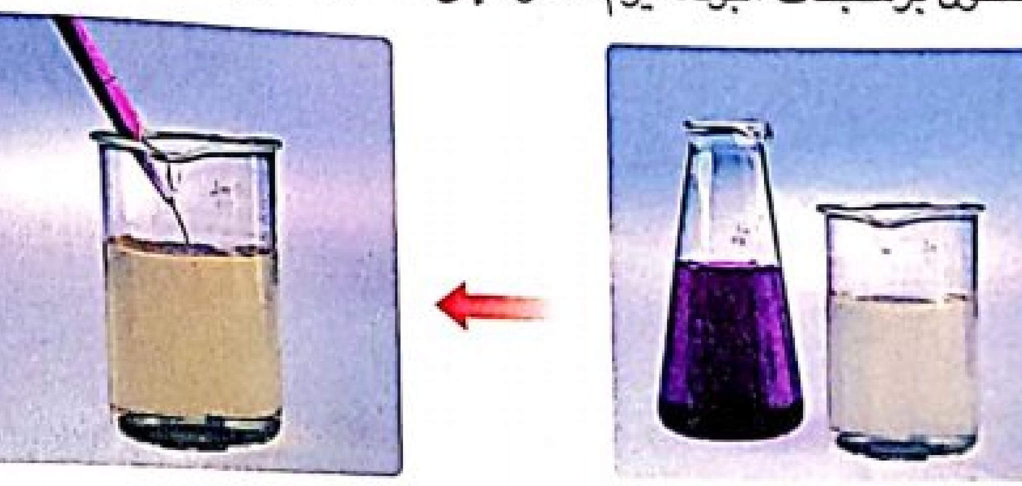
غاز NO عديم اللون يتحول عند تفاعله مع الأكسچين إلى غاز NO_2 البنى المحمر

التجربة التأكيدية

عند إضافة محلول برمنجنات البوتاسيوم المحمضة بحمض الكبريتيك المركز إلى :

محلول ملح النيتريت

يزول لون البرمنجنات البنفسجى، لاختزال محلول برمنجنات البوتاسيوم متحولاً إلى محاليل أملاح أخرى خليطها عديم اللون



يزيل محلول ملح النيتريت لون البرمنجنات البنفسجى

$$5NaNO_{2(aq)} + 2KMnO_{4(aq)} + 3H_2SO_{4(aq)} \longrightarrow$$

نيتريت صوديوم — برمنجنات بوتاسيوم — حمض كبريتيك

$$5NaNO_{3(aq)} + K_2SO_{4(aq)} + 2MnSO_{4(aq)} + 3H_2O_{(l)}$$

نترات صوديوم — كبريتات بوتاسيوم — كبريتات منجنيز (II) — ماء

• ويمكن اجمال الكشف عن مجموعة أنيونات حمض الهيدروكلوريك المخفف فى الجدول التالى :

الأيون / الملح / الكاشف	١ الكربونات CO_3^{2-}	٢ البيكربونات HCO_3^-	٣ الكبريتيت SO_3^{2-}	٤ الكبريتيد S^{2-}	٥ الثيوكبريتات $S_2O_3^{2-}$	٦ النيتريت NO_2^-
الملح	Na_2CO_3	$NaHCO_3$	Na_2SO_3	Na_2S	$Na_2S_2O_3$	$NaNO_2$
HCl مخفف	يحدث فوران لتصاعد غاز CO_2 الذى يعكر ماء الجير الرائق		يتصاعد غاز SO_2 ذو الرائحة النفاذة والذى يخضر ورقة مبللة بمحلول $K_2Cr_2O_7$ المحمضة بحمض H_2SO_4 المركز	يتصاعد غاز H_2S ذو الرائحة الكريهة والذى يسود ورقة مبللة بمحلول أسيتات الرصاص (II)	يتصاعد غاز SO_2 ويظهر راسب أصفر معلق من الكبريت	يتصاعد غاز NO عديم اللون والذى يتحول عند فوهة الأنبوبة إلى اللون البنى المحمر
$MgSO_4$	يتكون راسب أبيض على البارد	يتكون راسب أبيض بعد التسخين	—	—	—	—
$AgNO_3$	—	—	يتكون راسب أبيض يسود بالتسخين	يتكون راسب أسود	—	—
محلول I_2 البنى	—	—	—	—	يزول لون اليود البنى	—
محلول $KMnO_4$ البنفسجى المحمض بحمض H_2SO_4 المركز	—	—	—	—	—	يزول لون البرمنجنات البنفسجى

ثانيًا مجموعة أنيونات حمض الكبريتيك المركز

تشتمل هذه المجموعة على الأنيونات التالية :

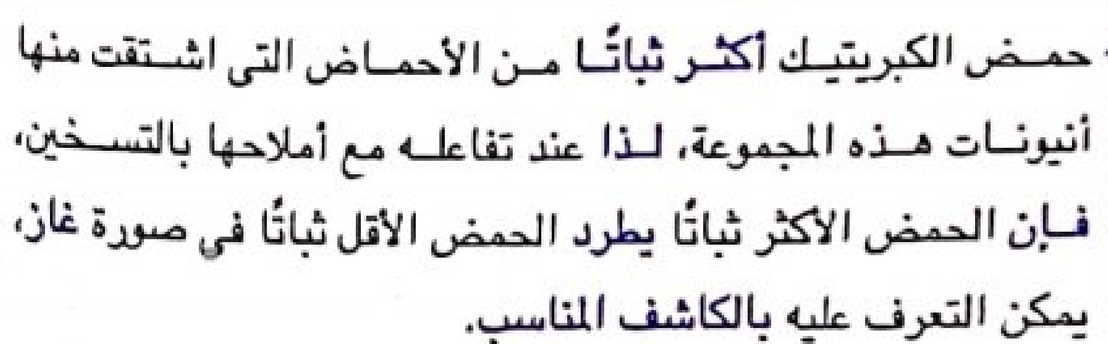






١ الكلوريد	٢ البروميد	٣ اليوديد	٤ النترات
Cl^-	Br^-	I^-	NO_3^-

أساس الكشف



حمض الكبريتيك **أكثر ثباتًا** من الأحماض التى اشتقت منها أنيونات هذه المجموعة، **لذا** عند تفاعله مع أملاحها بالتسخين، فإن الحمض الأكثر ثباتًا **يطرد** الحمض الأقل ثباتًا فى صورة غاز، يمكن التعرف عليه بالكاشف المناسب.

شاهد الفيديو



ملحوظات

(١) يلزم التسخين فى تفاعلات الكشف عن أنيونات مجموعة حمض الكبريتيك المركز.

لفصل الأحماض الناتجة – الأقل ثباتًا – فى صورة غازية، حتى يسهل الكشف عنها.

(٢) يستخدم حمض الهيدروكلوريك فى الكشف عن أنيون النيتريت NO_2^-

ولا يستخدم فى الكشف عن أنيون النترات NO_3^-

لأن حمض الهيدروكلوريك أكثر ثباتًا من الحمض المشتق منه مجموعة النيتريت (HNO_2)

وأقل ثباتًا من الحمض المشتق منه مجموعة النترات (HNO_3).

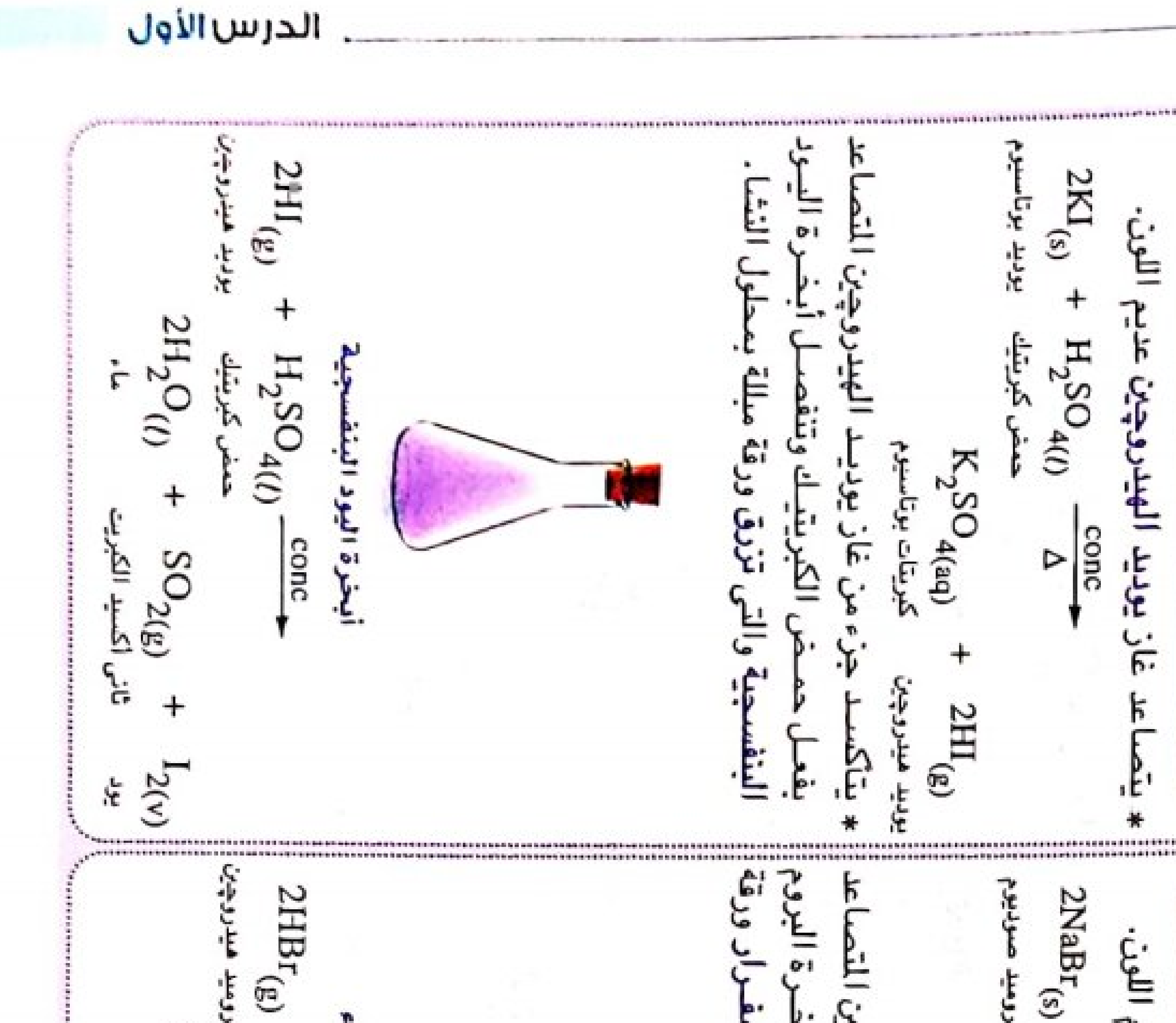
التجربة الأساسية

الملح الصلب + حمض الكبريتيك المركز ... مع التسخين



التجربة الأساسية

عند إضافة حمض الكبريتيك المركز مع التسخين إلى :



١ أنيون الكلوريد Cl^- — ملح الكلوريد الصلب

* يتصاعد غاز كلوريد الهيدروجين عديم اللون.

$$2NaCl_{(s)} + H_2SO_{4(l)} \xrightarrow[\Delta]{conc} Na_2SO_{4(aq)} + 2HCl_{(g)}$$

(كلوريد صوديوم – حمض كبريتيك – كبريتات صوديوم – كلوريد هيدروجين)

* عند تقريب ساق زجاجية مبللة بمحلول النشادر (محلول الأمونيا) من غاز كلوريد الهيدروجين المتصاعد تتكون سحب بيضاء من كلوريد الأمونيوم.

$$HCl_{(g)} + NH_{3(g)} \longrightarrow NH_4Cl_{(s)}$$

(كلوريد هيدروجين – نشادر – كلوريد أمونيوم)

سحب كلوريد الأمونيوم البيضاء

٢ أنيون البروميد Br^- — ملح البروميد الصلب

* يتصاعد غاز بروميد الهيدروجين عديم اللون.

$$2NaBr_{(s)} + H_2SO_{4(l)} \xrightarrow[\Delta]{conc} Na_2SO_{4(aq)} + 2HBr_{(g)}$$

(بروميد صوديوم – حمض كبريتيك – كبريتات صوديوم – بروميد هيدروجين)

* يتأكسد جزء من غاز بروميد الهيدروجين المتصاعد بفعل حمض الكبريتيك وتنفصل أبخرة البروم البرتقالية الحمراء والتى تسبب اصفرار ورقة مبللة بمحلول النشا.

$$2HBr_{(g)} + H_2SO_{4(l)} \xrightarrow{conc} 2H_2O_{(l)} + SO_{2(g)} + Br_{2(v)}$$

(بروميد هيدروجين – حمض كبريتيك – ماء – ثانى أكسيد الكبريت – بروم)

أبخرة البروم البرتقالية الحمراء

٣ أنيون اليوديد I^- — ملح اليوديد الصلب

* يتصاعد غاز يوديد الهيدروجين عديم اللون.

$$2KI_{(s)} + H_2SO_{4(l)} \xrightarrow[\Delta]{conc} K_2SO_{4(aq)} + 2HI_{(g)}$$

(يوديد بوتاسيوم – حمض كبريتيك – كبريتات بوتاسيوم – يوديد هيدروجين)

* يتأكسد جزء من غاز يوديد الهيدروجين المتصاعد بفعل حمض الكبريتيك وتنفصل أبخرة اليود البنفسجية والتى تزرق ورقة مبللة بمحلول النشا.

$$2HI_{(g)} + H_2SO_{4(l)} \xrightarrow{conc} 2H_2O_{(l)} + SO_{2(g)} + I_{2(v)}$$

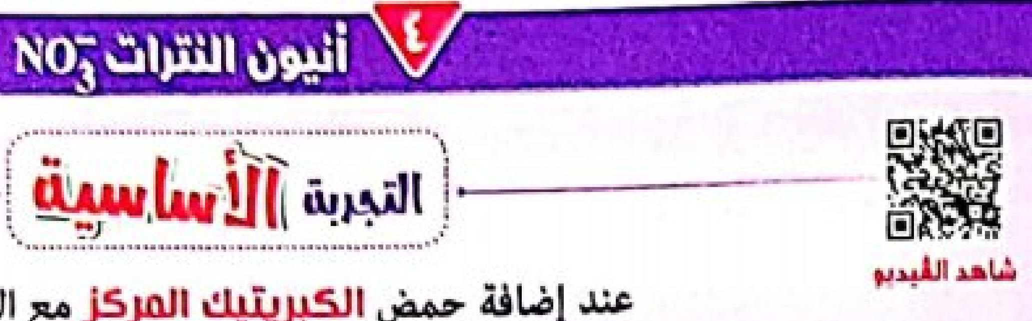
(يوديد هيدروجين – حمض كبريتيك – ماء – ثانى أكسيد الكبريت – يود)

أبخرة اليود البنفسجية

شاهد الفيديو



٤ أنيون النترات NO_3^-



شاهد الفيديو

التجربة الأساسية

عند إضافة حمض **الكبريتيك المركز** مع التسخين إلى :

ملح النترات الصلب

تتصاعد أبخرة بنية حمراء من ثانى أكسيد النيتروجين نتيجة لتحلل حمض النيتريك المتكون.

$$\underset{\text{نترات صوديوم}}{2NaNO_{3(s)}} + \underset{\text{حمض كبريتيك}}{H_2SO_{4(l)}} \xrightarrow[\Delta]{conc} \underset{\text{كبريتات صوديوم}}{Na_2SO_{4(aq)}} + \underset{\text{حمض نيتريك}}{2HNO_{3(l)}}$$

$$\underset{\text{حمض نيتريك}}{4HNO_{3(l)}} \xrightarrow{\Delta} \underset{\text{ماء}}{2H_2O_{(l)}} + \underset{\text{ثانى أكسيد النيتروجين}}{4NO_{2(g)}} + \underset{\text{أكسجين}}{O_{2(g)}}$$

- تزداد كثافة أبخرة ثانى أكسيد النيتروجين البنية الحمراء الناتجة عن تسخين خليط التفاعل عند إضافة القليل من خراطة النحاس إليه ، **لتفاعل** خراطة النحاس مع حمض النيتريك المركز المتكون، مكونًا المزيد من غاز NO_2

$$\underset{\text{نحاس}}{Cu_{(s)}} + \underset{\text{حمض نيتريك}}{4HNO_{3(l)}} \xrightarrow[\Delta]{conc}$$

$$\underset{\text{نترات نحاس (II)}}{Cu(NO_3)_{2(aq)}} + \underset{\text{ماء}}{2H_2O_{(l)}} + \underset{\text{ثانى أكسيد النيتروجين (بنى محمر)}}{2NO_{2(g)}}$$



تزداد كثافة أبخرة NO_2 البنية الحمراء عند إضافة النحاس إلى حمض النيتريك المتكون

التجربة التأكيدية

اختبار الحلقة البنية

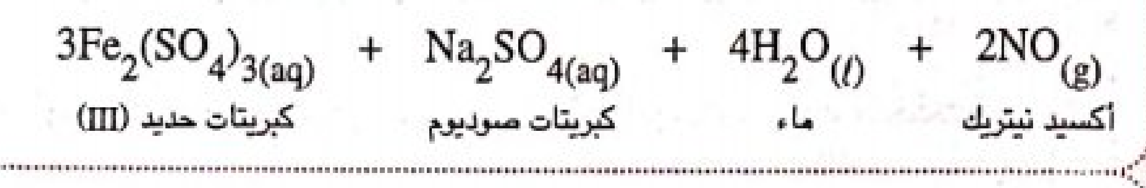
عند إضافة قطرات من **حمض الكبريتيك المركز** -بحرص- على السطح الداخلى لأنبوبة اختبار تحتوى على :

محلول ملح النترات و محلول كبريتات الحديد (II) حديث التحضير

تتكون **حلقة بنية** عند السطح الفاصل بين الحمض ومحاليل التفاعل، **تزول بالرج** أو **التسخين**.

$$\underset{\text{نترات صوديوم}}{2NaNO_{3(aq)}} + \underset{\text{كبريتات حديد (II)}}{6FeSO_{4(aq)}} + \underset{\text{حمض كبريتيك}}{4H_2SO_{4(l)}} \xrightarrow{conc}$$

$$\underset{\text{كبريتات حديد (III)}}{3Fe_2(SO_4)_{3(aq)}} + \underset{\text{كبريتات صوديوم}}{Na_2SO_{4(aq)}} + \underset{\text{ماء}}{4H_2O_{(l)}} + \underset{\text{أكسيد نيتريك}}{2NO_{(g)}}$$



$$\underset{\text{كبريتات حديد (II)}}{FeSO_{4(aq)}} + \underset{\text{أكسيد نيتريك}}{NO_{(g)}} \longrightarrow \underset{\text{مركب الحلقة البنية}}{FeSO_4.NO_{(s)}}$$

تجربة الحلقة البنية

• ويمكن إجمال الكشف عن مجموعة أنيونات حمض الكبريتيك المركز فى الجدول التالى :

الأنيون / الكاشف / الملح	(١) الكلوريد Cl^-	(٢) البروميد Br^-	(٣) اليوديد I^-	(٤) النترات NO_3^-
الملح	$NaCl$	$NaBr$	NaI	$NaNO_3$
H_2SO_4 مركز	يتصاعد غاز HCl عديم اللون والذى يكون سحب بيضاء مع غاز NH_3	يتصاعد غاز HBr عديم اللون والذى يتكاسد جزئيًا مكونًا أبخرة برتقالية حمراء تسبب اصفرار ورقة مبللة بمحلول النشا	يتصاعد غاز HI عديم اللون والذى يتكاسد جزئيًا مكونًا أبخرة بنفسجية تزرق ورقة مبللة بمحلول النشا	تتصاعد أبخرة NO_2 البنية الحمراء والتى تزداد كثافتها بإضافة خراطة النحاس
$AgNO_3$	يتكون راسب أبيض يصير بنفسجيًا عند تعرضه للضوء ويذوب فى محلول النشادر المركز	يتكون راسب أبيض مصفر يصير داكنًا عند تعرضه للضوء ويذوب ببطء فى محلول النشادر المركز	يتكون راسب أصفر لا يذوب فى محلول النشادر	—
$FeSO_4$ حديث التحضير + H_2SO_4 مركز	—	—	—	تتكون حلقة بنية عند السطح الفاصل بين الحمض ومحاليل التفاعل تزول بالرج أو التسخين

أداء ذاتى

كيف تميز عمليًا بين كل من :

(١) محلول كبريتيت الصوديوم و محلول كلوريد الصوديوم «باستخدام محلول نترات الفضة».

....

....

(٢) ملح كلوريد الصوديوم و ملح بيكربونات الصوديوم «باستخدام حمض الهيدروكلوريك المخفف».

....

....

ثالثًا: مجموعة أنيونات محلول كلوريد الباريوم

تشتمل هذه المجموعة على الأنيونين التاليين :





أساس الكشف

لا يتفاعل أنيونى هذه المجموعة **مع أيًا من** حمض الهيدروكلوريك المخفف HCl **أو** حمض الكبريتيك المركز H_2SO_4، بينما تعطى محاليل أملاحهما **راسب** مع محلول **كلوريد الباريوم** $BaCl_2$

فسر : لا يمكن الكشف عن أملاح الكبريتات باستخدام حمض الهيدروكلوريك المخفف.

لأن حمض الهيدروكلوريك أقل ثباتًا من حمض الكبريتيك فلا يستطيع طرده من محاليل أملاحه.

التجربة الأساسية محلول الملح + محلول كلوريد الباريوم

شاهد الفيديو

١ أنيون الفوسفات PO_4^{3-} ٢ أنيون الكبريتات SO_4^{2-}

التجربة الأساسية

عند إضافة محلول **كلوريد الباريوم** إلى :

محلول ملح الفوسفات

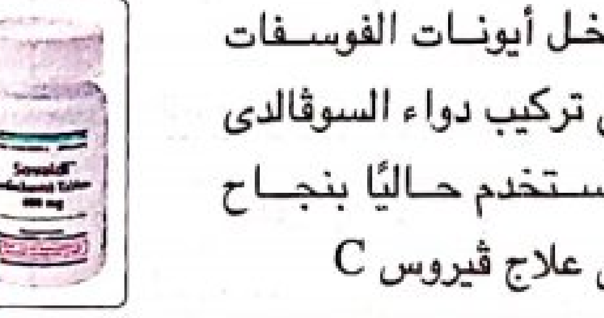
يتكون راسب أبيض من فوسفات الباريوم

يذوب فى حمض الهيدروكلوريك المخفف

$$\underset{\text{فوسفات صوديوم}}{2Na_3PO_{4(aq)}} + \underset{\text{كلوريد باريوم}}{3BaCl_{2(aq)}} \longrightarrow \underset{\text{كلوريد صوديوم}}{6NaCl_{(aq)}} + \underset{\text{فوسفات باريوم}}{Ba_3(PO_4)_{2(s)}}$$

للاطلاع فقط

تدخل أيونات الفوسفات فى تركيب دواء السوفالدى المستخدم حاليًا بنجاح فى علاج فيروس C

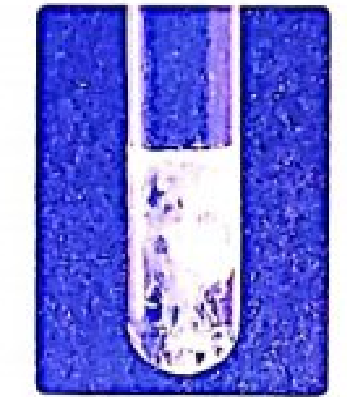


محلول ملح الكبريتات

يتكون راسب أبيض من كبريتات الباريوم

لا يذوب فى حمض الهيدروكلوريك المخفف

$$\underset{\text{كبريتات صوديوم}}{Na_2SO_{4(aq)}} + \underset{\text{كلوريد باريوم}}{BaCl_{2(aq)}} \longrightarrow \underset{\text{كلوريد صوديوم}}{2NaCl_{(aq)}} + \underset{\text{كبريتات باريوم}}{BaSO_{4(s)}}$$



راسب كبريتات الباريوم الأبيض

التجربة التأكيدية

- عند إضافة محلول **نترات الفضة** إلى :

محلول ملح الفوسفات

يتكوّن **راسب أصفر** من **فوسفات الفضة**
يذوب في كلٍ من محلول النشادر و حمض النيتريك



راسب فوسفات الفضة الأصفر

$$Na_3PO_{4(aq)} + 3AgNO_{3(aq)} \longrightarrow 3NaNO_{3(aq)} + Ag_3PO_{4(s)}$$

(فوسفات صوديوم + نترات فضة ← نترات صوديوم + فوسفات فضة)

- عند إضافة محلول **أسيتات الرصاص (II)** إلى :

محلول ملح الكبريتات

يتكوّن **راسب أبيض** من **كبريتات الرصاص (II)**

راسب كبريتات الرصاص (II) الأبيض

$$Na_2SO_{4(aq)} + (CH_3COO)_2Pb_{(aq)} \longrightarrow 2CH_3COONa_{(aq)} + PbSO_{4(s)}$$

(كبريتات صوديوم + أسيتات رصاص (II) ← أسيتات صوديوم + كبريتات رصاص (II))

- **ويمكن إجمال الكشف عن مجموعة أنيونات محلول كلوريد الباريوم في الجدول التالي :**

الأنيون / الكاشف	١ الفوسفات PO_4^{3-}	٢ الكبريتات SO_4^{2-}
الملح	Na_3PO_4	Na_2SO_4
$BaCl_2$	يتكون راسب أبيض يذوب في حمض الهيدروكلوريك المخفف	يتكون راسب أبيض لا يذوب في حمض الهيدروكلوريك المخفف
$AgNO_3$	يتكون راسب أصفر يذوب في كل من محلول النشادر و حمض النيتريك	—
$(CH_3COO)_2Pb$	—	يتكون راسب أبيض

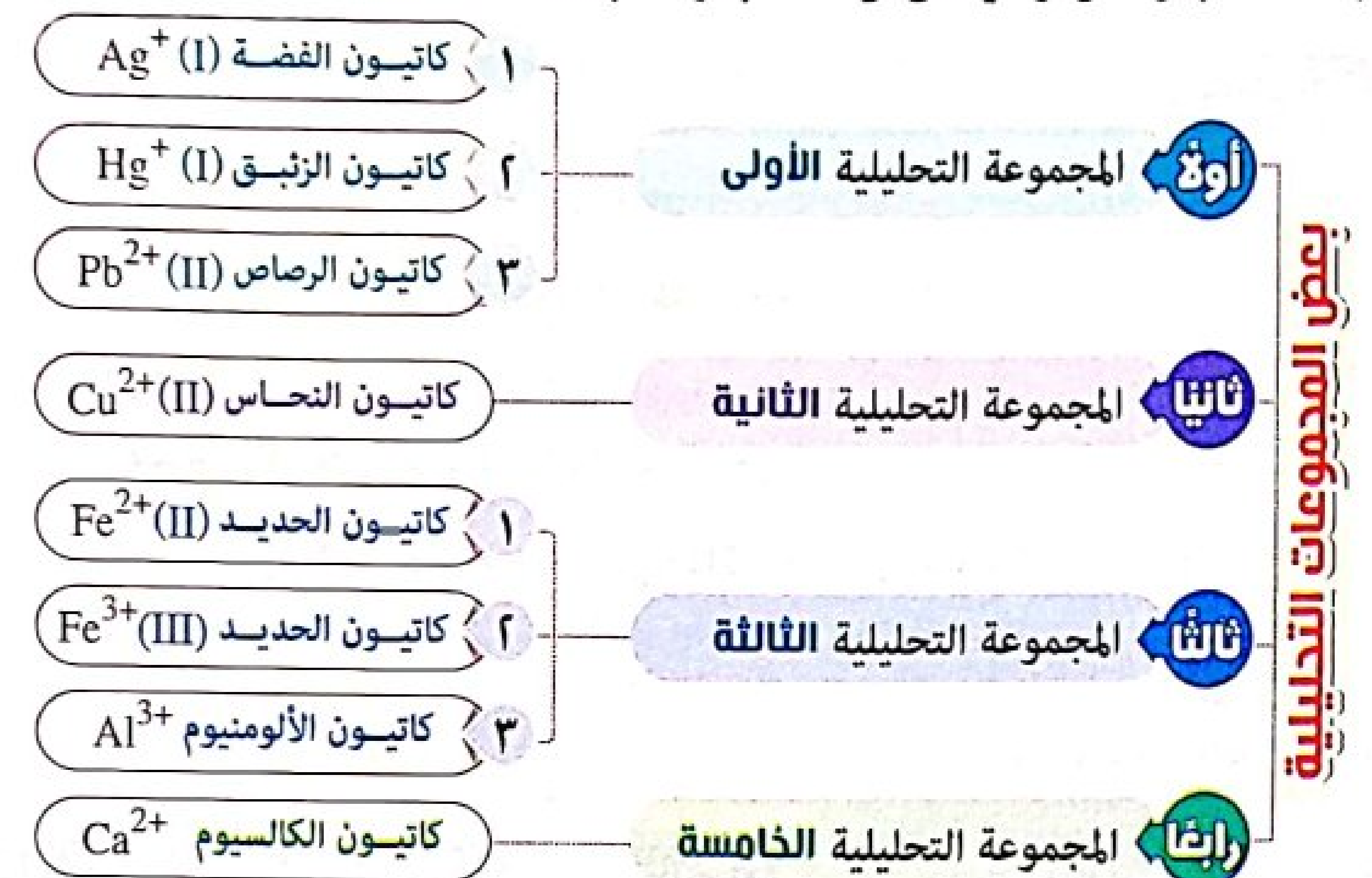


الكشف عن الكاتيونات (الشقوق القاعدية) في المركبات غير العضوية

- يعتبر الكشف عن الشقوق القاعدية **أكثر تعقيدًا** من الكشف عن الشقوق الحامضية للأملاح، لكثرة عدد الشقوق القاعدية وللتداخل فيما بينها، بالإضافة إلى إمكانية وجود الشق الواحد في أكثر من حالة تأكسد.

الأساس العام للكشف عن الكاتيونات

- **اختلاف ذوبان** أملاح الفلزات في الماء و**إمكانية فصلها** في صورة **رواسب**.
- تقسم الشقوق القاعدية إلى ست مجموعات، تسمى **بالمجموعات التحليلية**، ولكل منها كاشف معين يسمى بكاشف المجموعة، **وسوف يكتفى من هذه المجموعات بدراسة :**



أولًا كاتيونات المجموعة التحليلية الأولى

من كاتيونات المجموعة التحليلية الأولى :

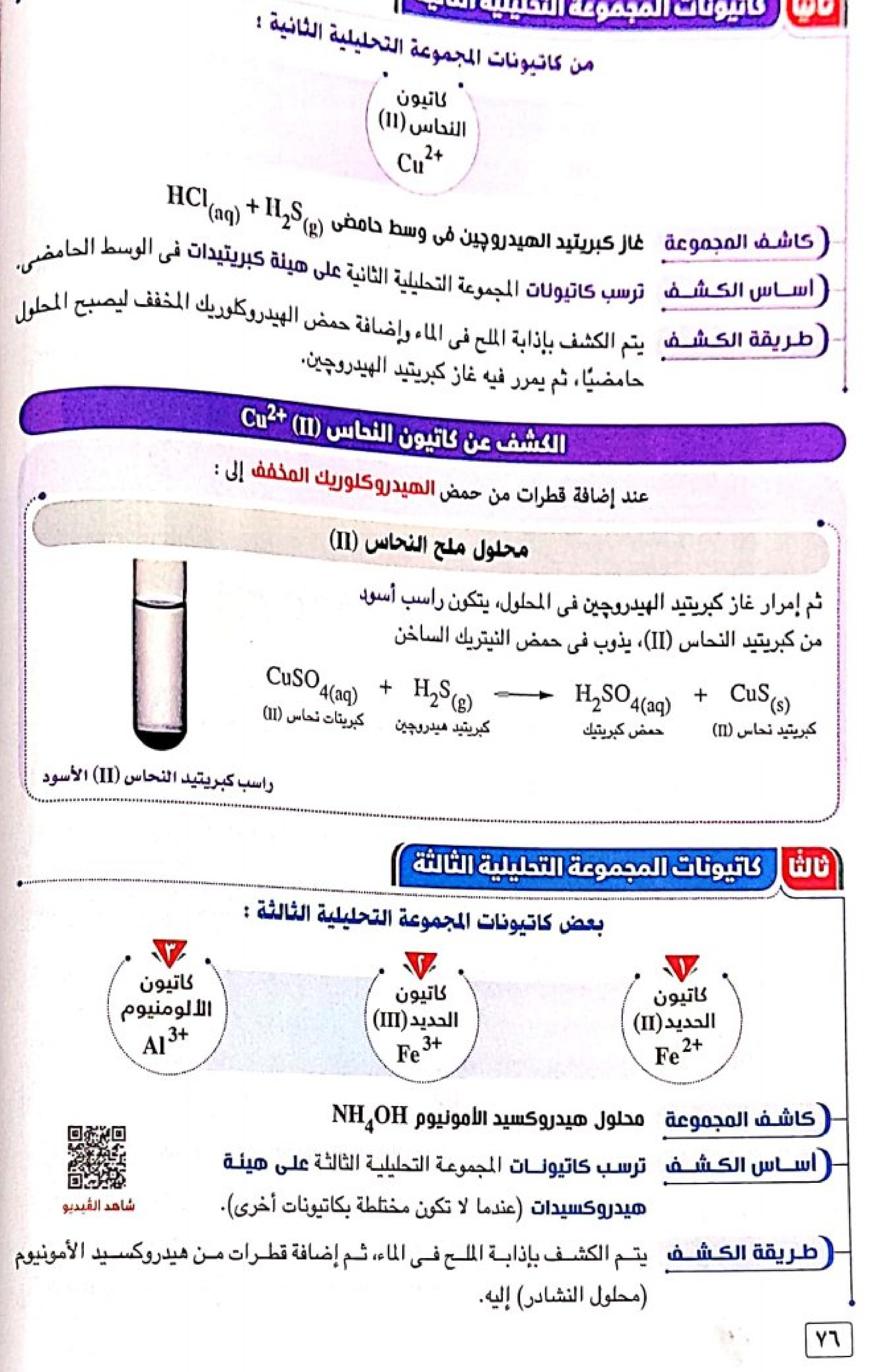


كاشف المجموعة حمض الهيدروكلوريك المخفف.

أساس الكشف

ترسب كاتيونات المجموعة التحليلية الأولى **على هيئة كلوريدات**،
لأن كلوريدات هذه الكاتيونات شحيحة الذوبان في الماء.

شاهد الفيديو





ثانيًا كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية

من كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية :

كاتيون النحاس (II) Cu^{2+}

كاشف المجموعة: غاز كبريتيد الهيدروچين فى وسط حامض $HCl_{(aq)} + H_2S_{(g)}$

أساس الكشف: ترسب كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية على هيئة كبريتيدات فى الوسط الحامضى.

طريقة الكشف: يتم الكشف بإذابة الملح فى الماء وإضافة حمض الهيدروكلوريك المخفف ليصبح المحلول حامضيًا، ثم يمرر فيه غاز كبريتيد الهيدروچين.

الكشف عن كاتيون النحاس (II) Cu^{2+}

عند إضافة قطرات من حمض **الهيدروكلوريك المخفف** إلى :

محلول ملح النحاس (II)

ثم إمرار غاز كبريتيد الهيدروچين فى المحلول، يتكون راسب أسود من كبريتيد النحاس (II)، يذوب فى حمض النيتريك الساخن

$$\underset{\text{كبريتات نحاس (II)}}{CuSO_{4(aq)}} + \underset{\text{كبريتيد هيدروچين}}{H_2S_{(g)}} \longrightarrow \underset{\text{حمض كبريتيك}}{H_2SO_{4(aq)}} + \underset{\text{كبريتيد نحاس (II)}}{CuS_{(s)}}$$

راسب كبريتيد النحاس (II) الأسود

ثالثًا كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة

بعض كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة :

1. كاتيون الحديد (II) Fe^{2+}
2. كاتيون الحديد (III) Fe^{3+}
3. كاتيون الألومنيوم Al^{3+}

كاشف المجموعة: محلول هيدروكسيد الأمونيوم NH_4OH

أساس الكشف: ترسب كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة على هيئة هيدروكسيدات (عندما لا تكون مختلطة بكاتيونات أخرى).

شاهد الفيديو

طريقة الكشف: يتم الكشف بإذابة الملح فى الماء، ثم إضافة قطرات من هيدروكسيد الأمونيوم (محلول النشادر) إليه.

التجربة الأساسية

عند إضافة محلول **هيدروكسيد الأمونيوم** إلى :

١ كاتيون الحديد (II) Fe^{2+}

شاهد الفيديو

محلول ملح الحديد (II)

يتكون راسب أبيض من هيدروكسيد الحديد (II) يتحول إلى أبيض مخضر عند تعرضه للهواء ويذوب فى الأحماض

راسب هيدروكسيد الحديد (II) الأبيض المخضر

$$\underset{\text{كبريتات حديد (II)}}{FeSO_{4(aq)}} + \underset{\text{هيدروكسيد أمونيوم}}{2NH_4OH_{(aq)}} \longrightarrow \underset{\text{كبريتات أمونيوم}}{(NH_4)_2SO_{4(aq)}} + \underset{\text{هيدروكسيد حديد (II)}}{Fe(OH)_{2(s)}}$$

٢ كاتيون الحديد (III) Fe^{3+}

شاهد الفيديو

محلول ملح الحديد (III)

يتكون راسب بنى محمر چيلاتينى من هيدروكسيد الحديد (III) يذوب فى الأحماض

راسب هيدروكسيد الحديد (III) البنى المحمر الچيلاتينى

$$\underset{\text{كلوريد حديد (III)}}{FeCl_{3(aq)}} + \underset{\text{هيدروكسيد أمونيوم}}{3NH_4OH_{(aq)}} \longrightarrow \underset{\text{كلوريد أمونيوم}}{3NH_4Cl_{(aq)}} + \underset{\text{هيدروكسيد حديد (III)}}{Fe(OH)_{3(s)}}$$

٣ كاتيون الألومنيوم Al^{3+}

شاهد الفيديو

محلول ملح الألومنيوم

يتكون راسب أبيض چيلاتينى من هيدروكسيد الألومنيوم يذوب فى كل من الأحماض المخففة و محلول الصودا الكاوية

راسب هيدروكسيد الألومنيوم الأبيض الچيلاتينى

$$\underset{\text{كبريتات ألومنيوم}}{Al_2(SO_4)_{3(aq)}} + \underset{\text{هيدروكسيد أمونيوم}}{6NH_4OH_{(aq)}} \longrightarrow \underset{\text{كبريتات أمونيوم}}{3(NH_4)_2SO_{4(aq)}} + \underset{\text{هيدروكسيد ألومنيوم}}{2Al(OH)_{3(s)}}$$

التجربة التأكيدية

عند إضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم إلى :

محلول ملح الحديد (II)

يتكون راسب أبيض مخضر من هيدروكسيد الحديد (II)

$$FeSO_{4(aq)} + 2NaOH_{(aq)} \longrightarrow Na_2SO_{4(aq)} + Fe(OH)_{2(s)}$$

(كبريتات حديد (II) + هيدروكسيد صوديوم ← كبريتات صوديوم + هيدروكسيد حديد (II))

محلول ملح الحديد (III)

يتكون راسب بنى محمر چيلاتينى من هيدروكسيد الحديد (III)

$$FeCl_{3(aq)} + 3NaOH_{(aq)} \longrightarrow 3NaCl_{(aq)} + Fe(OH)_{3(s)}$$

(كلوريد حديد (III) + هيدروكسيد صوديوم ← كلوريد صوديوم + هيدروكسيد حديد (III))

محلول ملح الألومنيوم

يتكون راسب أبيض چيلاتينى من هيدروكسيد الألومنيوم

$$Al_2(SO_4)_{3(aq)} + 6NaOH_{(aq)} \longrightarrow 3Na_2SO_{4(aq)} + 2Al(OH)_{3(s)}$$

(كبريتات ألومنيوم + هيدروكسيد صوديوم ← كبريتات صوديوم + هيدروكسيد ألومنيوم)

يذوب الراسب الأبيض الچيلاتينى من هيدروكسيد الألومنيوم عند إضافة هيدروكسيد الصوديوم إليه

يذوب راسب هيدروكسيد الألومنيوم فى وفرة من محلول هيدروكسيد الصوديوم مكونًا ميتا-ألومينات الصوديوم

$$Al(OH)_{3(s)} + NaOH_{(aq)} \longrightarrow NaAlO_{2(aq)} + 2H_2O_{(l)}$$

(هيدروكسيد ألومنيوم + هيدروكسيد صوديوم ← ميتا-ألومينات صوديوم + ماء)

معلومة سوف تدرس فى الباب الرابع

يفسر لون صدأ الحديد البنى المحمر إلى حدوث عملية أكسدة لسطح الحديد وتحوله إلى حديد (II) ثم إلى طبقة من هيدروكسيد الحديد (III) ذو اللون البنى المحمر

صدأ الحديد لونه بنى محمر

رابعًا كاتيونات المجموعة التحليلية الخامسة

من كاتيونات المجموعة التحليلية الخامسة : كاتيون الكالسيوم Ca^{2+}

كاشف المجموعة محلول كربونات الأمونيوم $(NH_4)_2CO_3$

أساس الكشف ترسب كاتيونات المجموعة التحليلية الخامسة على هيئة كربونات.

طريقة الكشف يتم الكشف بإذابة الملح فى الماء، ثم إضافة محلول كربونات الأمونيوم إليه.



عند إضافة محلول كربونات الأمونيوم إلى :

محلول ملح الكالسيوم

يتكون راسب أبيض من كربونات الكالسيوم.

$$CaCl_{2(aq)} + (NH_4)_2CO_{3(aq)} \longrightarrow 2NH_4Cl_{(aq)} + CaCO_{3(s)}$$

(كلوريد كالسيوم + كربونات أمونيوم ← كلوريد أمونيوم + كربونات كالسيوم)

يذوب راسب كربونات الكالسيوم فى حمض الهيدروكلوريك المخفف ويذوب أيضًا فى الماء المحتوى على غاز ثانى أكسيد الكربون.

$$CaCO_{3(s)} + H_2O_{(l)} + CO_{2(g)} \longrightarrow Ca(HCO_3)_{2(aq)}$$

(كربونات كالسيوم + ماء + ثانى أكسيد الكربون ← بيكربونات كالسيوم)

راسب كربونات الكالسيوم الأبيض

التجربة التأكيدية

عند إضافة حمض الكبريتيك المخفف إلى

محلول ملح الكالسيوم

يتكون راسب أبيض من كبريتات الكالسيوم

$$CaCl_{2(aq)} + H_2SO_{4(aq)} \longrightarrow 2HCl_{(aq)} + CaSO_{4(s)}$$

(كلوريد كالسيوم + حمض كبريتيك ← حمض هيدروكلوريك + كبريتات كالسيوم)

الكشف الجاف

ملح كالسيوم صلب

كاتيونات الكالسيوم المتطايرة تُكسب لهب بنزن لون أحمر طوبى

كاتيونات الكالسيوم تلون المنطقة غير المضيئة من لهب بنزن باللون الأحمر الطوبى

• ويمكن إجمال الكشف عن الكاتيونات فى الجدول التالى :

المجموعة	الثانية	الثالثة			الخامسة
الكاتيون	النحاس (II) Cu^{2+}	الحديد (II) Fe^{2+}	الحديد (III) Fe^{3+}	الألومنيوم Al^{3+}	الكالسيوم Ca^{2+}
الكاشف / الملح	$CuSO_4$	$FeSO_4$	$FeCl_3$	$Al_2(SO_4)_3$	$CaCl_2$
$HCl + H_2S$	يتكون راسب أسود يذوب فى حمض النيتريك الساخن	—	—	—	—
NH_4OH	—	يتكون راسب أبيض يتحول إلى الأبيض المخضر عند تعرضه للهواء ويذوب فى الأحماض	يتكون راسب بنى محمر چيلاتينى يذوب فى الأحماض	يتكون راسب أبيض چيلاتينى يذوب فى الأحماض ومحلول الصودا الكاوية	—
$NaOH$	—	يتكون راسب أبيض مخضر	يتكون راسب بنى محمر چيلاتينى	يتكون راسب أبيض چيلاتينى يذوب فى وفرة من هيدروكسيد الصوديوم	—
$(NH_4)_2CO_3$	—	—	—	—	يتكون راسب أبيض يذوب فى : • حمض HCl المخفف • الماء المحتوى على CO_2
H_2SO_4	—	—	—	—	يتكون راسب أبيض
الكشف الجاف	—	—	—	—	يعطى لون أحمر طوبى

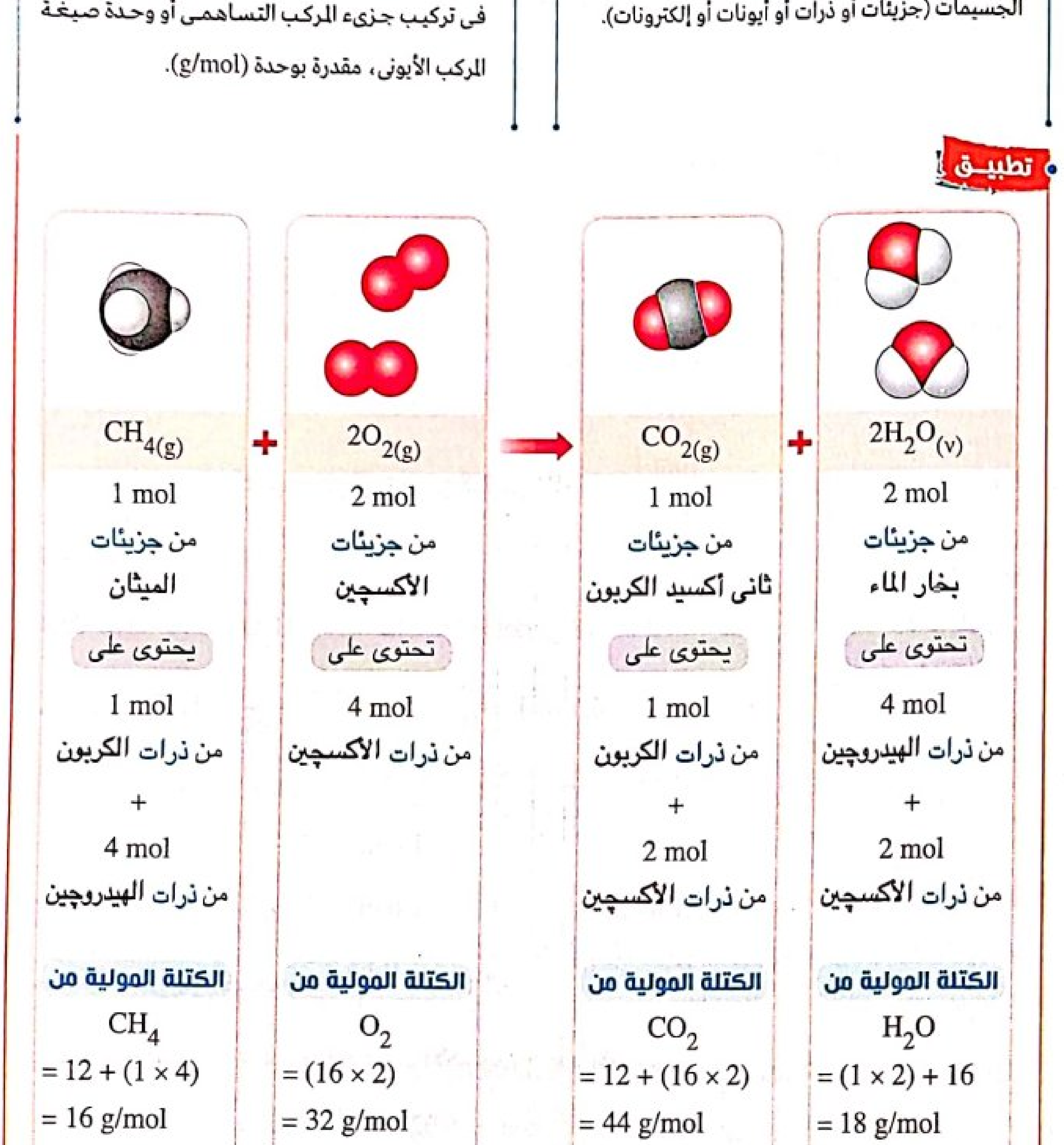
تراكم معرفى

مراجعة المفاهيم و القوانين السابق دراستها، ولها علاقة بهذا الدرس

① **المول** هو كمية المادة التى تحتوى على عدد أفوجادرو من الجسيمات (جزيئات أو ذرات أو أيونات أو إلكترونات).

② **الكتلة المولية** هى مجموع الكتل الذرية للعناصر الداخلة فى تركيب جزىء المركب التساهمى أو وحدة صيغة المركب الأيونى، مقدرة بوحدة (g/mol).

تطبيق





عدد المولات (mol) = كتلة المادة (g) / الكتلة المولية من المادة (g/mol)

مثال

احسب عدد مولات كلوريد الصوديوم الموجودة فى عينة منه كتلتها 234 g [Na = 23, Cl = 35.5]

الحل

الكتلة المولية من مركب كلوريد الصوديوم $NaCl = 23 + 35.5 = 58.5\ g/mol$

عدد مولات $NaCl$ = (كتلة المادة) / (الكتلة المولية من المادة) = $\frac{234}{58.5} = 4\ mol$

٤ عـــــدد = عـــدد مـــولات × عدد أفوجادرو



مثال

احسب عدد ذرات الأكسچين الموجودة فى 1.8 g من الماء. [H = 1 , O = 16]

الحل

الكتلة المولية من الماء $H_2O = (2 \times 1) + 16 = 18\ g/mol$

عدد مولات H_2O = (كتلة المادة) / (الكتلة المولية من المادة) = $\frac{1.8}{18} = 0.1\ mol$

$H_2O \longrightarrow 2H + O$

1 mol	1 mol
0.1 mol	? mol

عدد مولات ذرات الأكسچين = $\frac{0.1 \times 1}{1} = 0.1\ mol$

عدد ذرات الأكسچين = عدد مولات ذرات الأكسچين × عدد أفوجادرو

$= 0.1 \times 6.02 \times 10^{23} = 0.602 \times 10^{23}\ atom$

٥ **حجم الغاز = عدد مولات الغاز × 22.4** (at STP)

(L) (mol) (L/mol)

مثال ١

احسب حجم 0.4 mol من غاز الأكسچين (at STP).

الحل

حجم غاز O_2 = عدد مولات الغاز × $22.4 = 0.4 \times 22.4 = 8.96\ L$

مثال ٢

احسب حجم غاز ثانى أكسيد الكربون المتصاعد (at STP) عند ذوبان 50 g من كربونات الكالسيوم فى وفرة من حمض الهيدروكلوريك. [Ca = 40 , C = 12 , O = 16]

الحل

الكتلة المولية من كربونات الكالسيوم $CaCO_3 = 40 + 12 + (3 \times 16) = 100\ g/mol$

عدد مولات $CaCO_3$ = (كتلة المادة) / (الكتلة المولية من المادة) = $\frac{50}{100} = 0.5\ mol$

$CaCO_{3(s)} + 2HCl_{(aq)} \longrightarrow CaCl_{2(aq)} + H_2O_{(l)} + CO_{2(g)}$

1 mol	1 mol
0.5 mol	? mol

عدد مولات $CO_2 = \frac{0.5}{1} = 0.5\ mol$

حجم غاز CO_2 = عدد مولات الغاز × $22.4 = 0.5 \times 22.4 = 11.2\ L$

٦ **كثافة الغاز (g/L) = الكتلة المولية (g/mol) / 22.4 (L/mol)** (at STP)

مثال

احسب كثافة غاز الأكسچين فى الظروف القياسية (at STP). [O = 16]

الحل

الكتلة المولية من غاز الأكسچين $O_2 = 2 \times 16 = 32\ g/mol$

كثافة غاز الأكسچين = (الكتلة المولية) / 22.4 = $\frac{32}{22.4} = 1.4286\ g/L$

٧ التركيز المولارى (M) = $\frac{\text{عدد مولات المذاب (mol)}}{\text{حجم المحلول (L)}}$

مثال

احسب التركيز المولارى لمحلول هيدروكسيد صوديوم حجمه 250 mL يحتوى على 10 g من NaOH

[Na = 23 , O = 16 , H = 1]

الحل

الكتلة المولية من هيدروكسيد الصوديوم NaOH = 23 + 16 + 1 = 40 g/mol

$$\text{عدد المولات} = \frac{\text{كتلة المادة}}{\text{الكتلة المولية من المادة}} = \frac{10}{40} = 0.25 \text{ mol}$$

$$\text{حجم المحلول (L)} = \frac{250}{1000} = 0.25 \text{ L}$$

$$\text{التركيز المولارى (M)} = \frac{\text{عدد مولات المذاب (mol)}}{\text{حجم المحلول (L)}} = \frac{0.25}{0.25} = 1 \text{ mol/L} = 1 \text{ M}$$

٨ النسبة المئوية الكتلية لعنصر فى مركب (%) = $\frac{\text{كتلة العنصر فى مول من المركب (g/mol)}}{\text{الكتلة المولية من المركب (g/mol)}} \times 100\%$

مثال

احسب النسبة المئوية الكتلية للحديد فى خام الهيماتيت «بفرض نقائه».

[Fe = 55.8 , O = 16]

الحل

Fe_2O_3	$\longrightarrow$	$2Fe$
1 mol		2 mol
(55.8 × 2) + (16 × 3) =		2 × 55.8 =
159.6 g/mol		111.6 g/mol

$$\text{النسبة المئوية الكتلية للحديد فى الهيماتيت} = \frac{\text{كتلة الحديد فى مول من الهيماتيت}}{\text{الكتلة المولية من الهيماتيت}} \times 100\%$$

$$= \frac{111.6}{159.6} \times 100\% = 69.9\%$$

٩ النسبة المئوية الكتلية لمركب فى عينة غير نقية (%) = $\frac{\text{كتلة المركب فى العينة (g)}}{\text{كتلة العينة غير النقية (g)}} \times 100\%$

مثال

احسب النسبة المئوية لمركب Fe_3O_4 فى خام المجنتيت، إذا علمت أنه عند معالجة 0.5 g من الخام بطريقة معينة، أمكن ترسيب 0.362 g من Fe_2O_3

[Fe = 55.8 , O = 16]

الحل

$$2Fe_3O_{4(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow 3Fe_2O_{3(s)}$$

$2Fe_3O_4$	$3Fe_2O_3$
2 mol	3 mol
2((55.8 × 3) + (16 × 4)) =	3((55.8 × 2) + (16 × 3)) =
462.8 g	478.8 g
? g	0.362 g

$$\text{كتلة } Fe_3O_4 \text{ فى خام المجنتيت} = \frac{462.8 \times 0.362}{478.8} = 0.35 \text{ g}$$

$$\text{النسبة المئوية لمركب } Fe_3O_4 \text{ فى المجنتيت} = \frac{\text{كتلة المركب فى العينة}}{\text{كتلة العينة غير النقية}} \times 100\%$$

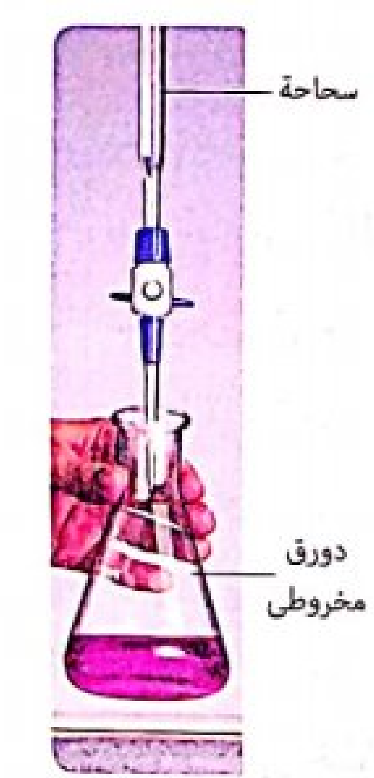
$$= \frac{0.35}{0.5} \times 100\% = 70\%$$

التحليل الكيميائى الكمى

★ يصنف التحليل الكمى إلى قسمين أساسيين، هما : التحليل الكمى الحجمى و التحليل الكمى الكتلى

أولاً التحليل الكمى الحجمى

- يعتمد التحليل الكمى الحجمى على عملية تعيين تركيز محلول حامضى (أو قاعدى) بمعلومية الحجم اللازم منه للتعادل مع محلول آخر قاعدى (أو حامضى) معلوم الحجم والتركيز وهو ما يعرف **بالمعايرة**.
- وفيها يتم قياس الحجم المستهلك من محلول مادة معلومة التركيز عند معايرته (تفاعله تمامًا) مع حجم معلوم من محلول مادة أخرى مجهولة التركيز، ويعرف المحلول معلوم التركيز المستخدم **بالمحلول القياسى**.



معايرة حمض و قاعدة

وتختلف المحاليل القياسية المستخدمة فى عمليات المعايرة،
تبعًا لنوع التفاعل الحادث بين محلولى المادتين، ومن هذه التفاعلات :

١ تفاعلات الأكسدة و الاختزال

التفاعلات التى يحدث فيها تغير فى أعداد تأكسد بعض المواد المتفاعلة
ويكون المحلول القياسى فيها إما عامل مؤكسد مثل : محلول $KMnO_4$
أو عامل مختزل مثل : محلول $NaNO_2$

٢ تفاعلات الترسيب

تفاعلات اتحاد الأيونات (عدا H^+ ، OH^-)
التى تعطى نواتج شحيحة الذوبان فى الماء (رواسب)

٣ تفاعلات التعادل

يتضمن هذا النوع

- تفاعلات معايرة محلول حامضى مثل HCl بمحلول قياسى لقاعدة، مثل NaOH أو Na_2CO_3

أو

- تفاعلات معايرة محلول قاعدى مثل KOH بمحلول قياسى لحمض، مثل H_2SO_4

وفى أى من حالتى التعادل
يتحد أيون H^+ من المحلول الحامضى مع أيون OH^- من المحلول القاعدى لتكوين جزىء ماء وعند تمام تفاعل الحمض مع القاعدة يصل المحلول إلى **نقطة التعادل**
وهى النقطة التى يتم عندها تمام تفاعل التعادل بين الحمض و القاعدة.

محلول قاعدى
محلول حامضى
قبل المعايرة
عند نقطة التعادل
H^+
OH^-
H_2O

- وللتعرف على نقطة انتهاء التفاعل (نقطة التعادل) بين الحمض والقاعدة تُستخدم **الأدلة الكيميائية**.

الأدلة الكيميائية

هى مواد كيميائية تستخدم لتحديد نقطة التعادل حيث يتغير لونها بتغير نوع وسط التفاعل.

- ويوضح الجدول الآتى بعض الأدلة المستخدمة فى تفاعلات التعادل :

الدليل	اللون فى الوسط المتعادل	اللون فى الوسط الحامضى	اللون فى الوسط القاعدى	يستخدم فى معايرة
الميثيل البرتقالى (شاهد الفيديو)	برتقالى	أحمر	أصفر	حمض قوى مع قاعدة ضعيفة
الفينولفثالين (شاهد الفيديو)	عديم اللون	عديم اللون	أحمر وردى	حمض ضعيف مع قاعدة قوية
عباد الشمس (شاهد الفيديو)	أرجوانى	أحمر	أزرق	حمض قوى مع قاعدة قوية
أزرق بروموثيمول	أخضر فاتح	أصفر	أزرق	

ملحوظات

(١) لا يستخدم دليل الفينولفثالين فى الكشف عن الأحماض.
لأنه يظل عديم اللون فى الوسط الحامضى.

(٢) لا يستخدم محلول قاعدى فى التمييز بين دليل عباد الشمس ودليل أزرق بروموثيمول.
لأنه يتلون مع كل من الدليلين باللون الأزرق.



تعيين تركيز محلول معلوم الحجم من هيدروكسيد الصوديوم بمعايرته بمحلول قياسي من حمض الهيدروكلوريك.

شاهد الفيديو

الخطوات

1. ينقل 25 mL من محلول هيدروكسيد الصوديوم القاعدي - مجهول التركيز - إلى دورق مخروطي باستخدام ماصة.
2. تضاف بضع قطرات من دليل مناسب (عباد الشمس أو أزرق بروموثيمول) إلى الدورق، فيتلون المحلول باللون الأزرق.
3. تملأ السحاحة بمحلول قياسي من حمض الهيدروكلوريك (0.1 M).
4. يتم تنقيط (تسحيح) محلول الحمض تدريجيًا في المحلول القاعدي، حتى يتغير لون المحلول مشيرًا إلى انتهاء التفاعل (نقطة التعادل) (من الأزرق إلى الأرجواني في حالة دليل عباد الشمس أو من الأزرق إلى الأخضر الفاتح في حالة دليل أزرق بروموثيمول).
5. يعين حجم حمض الهيدروكلوريك المستهلك عند نقطة التعادل، وليكن في هذا التفاعل 21 mL
6. وبعد تمام عملية المعايرة، **يتم حساب كمية المادة المراد تقديرها، بدلالة :**
   - حجم المحلول القياسي المستهلك.
   - قوانين الحسابات الكيميائية.

الخطوتين (١)، (٢)
الخطوات من (٣)، (٤)، (٥)
سحاحة
ماصة
NaOH
HCl
دورق مخروطي
NaOH + بضع قطرات من دليل عباد الشمس
NaOH

يصبح لون المحلول أرجواني عند نقطة التعادل

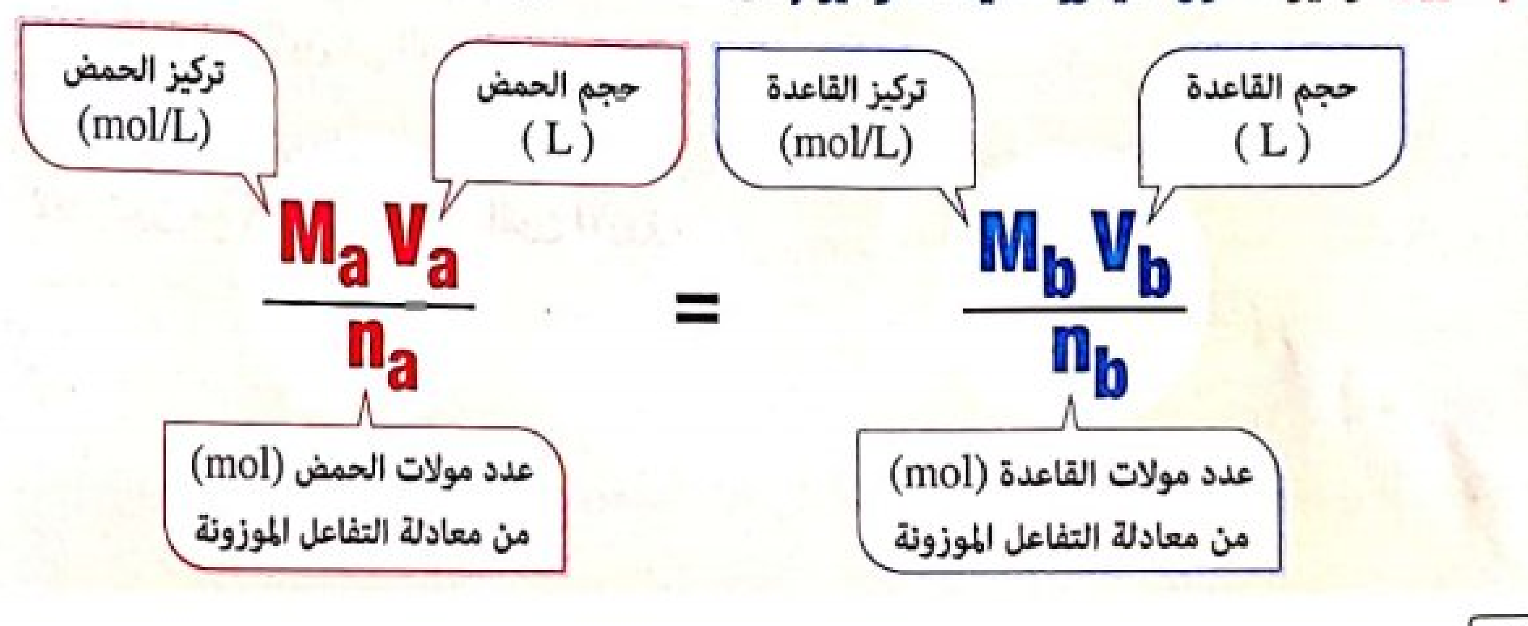
الحسابات

- **تكتب معادلة التفاعل بصورة رمزية موزونة، لمعرفة النسبة بين عدد مولات كل من الحمض acid والقاعدة base المتفاعلين.**

$$HCl_{(aq)} + NaOH_{(aq)} \longrightarrow NaCl_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

1 mol   1 mol

- **يتم تعيين تركيز محلول هيدروكسيد الصوديوم من العلاقة التالية :**



معطيات العملية

	التركيز	الحجم	عدد المولات من المعادلة الموزونة
المحلول الحامضي	$M_a = 0.1\ M$	$V_a = 21\ mL = \frac{21}{1000} = 0.021\ L$	$n_a = 1\ mol$
المحلول القاعدي	$M_b = ?\ M$	$V_b = 25\ mL = \frac{25}{1000} = 0.025\ L$	$n_b = 1\ mol$

$$\because \frac{M_a V_a}{n_a} = \frac{M_b V_b}{n_b} \qquad \therefore M_b = \frac{M_a V_a n_b}{V_b n_a} = \frac{0.1 \times 0.021 \times 1}{0.025 \times 1} = 0.084\ M$$

- **يتم حساب كتلة مادة NaOH المذابة في محلول هيدروكسيد الصوديوم، كالتالي :**

$\because$ التركيز المولاري (M) = $\frac{\text{عدد المولات (mol)}}{\text{حجم المحلول (L)}}$

$\therefore$ عدد مولات NaOH = التركيز المولاري (M) × حجم المحلول (L)

$= 0.084 \times 0.025 = 0.0021\ mol$

الكتلة المولية من NaOH = 23 + 16 + 1 = 40 g/mol

$\because$ عدد المولات (mol) = $\frac{\text{كتلة المادة (g)}}{\text{الكتلة المولية من المادة (g/mol)}}$

$\therefore$ كتلة المادة المذابة في المحلول (g) = عدد المولات (mol) × الكتلة المولية من المادة (g/mol)

$= 0.0021 \times 40 = 0.084\ g$

مثال ١

احسب التركيز المولاري لمحلول هيدروكسيد الكالسيوم الذي يلزم لمعايرة 20 mL منه 25 mL من حمض الهيدروكلوريك تركيزه (0.5 M).

الحل

$$Ca(OH)_{2(aq)} + 2HCl_{(aq)} \longrightarrow CaCl_{2(aq)} + 2H_2O_{(l)}$$

المعطيات

$M_a = 0.5\ M$	$V_a = 25\ mL = 0.025\ L$	$n_a = 2\ mol$
$M_b = ?\ M$	$V_b = 20\ mL = 0.02\ L$	$n_b = 1\ mol$

$$\because \frac{M_a V_a}{n_a} = \frac{M_b V_b}{n_b} \qquad \therefore M_b = \frac{M_a V_a n_b}{V_b n_a} = \frac{0.5 \times 0.025 \times 1}{0.02 \times 2} = 0.3125\ M$$

مثال ٢

احسب حجم حمض الهيدروكلوريك 0.1 M اللازم لمعايرة 20 mL من محلول كربونات الصوديوم 0.5 M حتى تمام التفاعل.

الحل

$$Na_2CO_3 + 2HCl \longrightarrow 2NaCl + H_2O + CO_2$$

المعطيات		
$M_a = 0.1$ M	$V_a = ?$ L	$n_a = 2$ mol
$M_b = 0.5$ M	$V_b = 20$ mL $= 0.02$ L	$n_b = 1$ mol

$$\because \frac{M_a V_a}{n_a} = \frac{M_b V_b}{n_b}$$

$$\therefore V_a = \frac{M_b V_b n_a}{M_a n_b} = \frac{0.5 \times 0.02 \times 2}{0.1 \times 1} = 0.2 \text{ L}$$

مثال ٣

لزم لمعايرة 25 mL من محلول هيدروكسيد الصوديوم، حجمًا من حمض الكبريتيك 0.08 M مقداره 47 mL
[Na = 23 , O = 16 , H = 1 , S = 32]

احسب كل مما يأتى :

(١) التركيز المولارى لمحلول هيدروكسيد الصوديوم.

(٢) كتلة هيدروكسيد الصوديوم المذابة فى 250 mL من هذا المحلول.

الحل

(١)
$$2NaOH_{(aq)} + H_2SO_{4(aq)} \longrightarrow Na_2SO_{4(aq)} + 2H_2O_{(l)}$$

المعطيات		
$M_a = 0.08$ M	$V_a = 47$ mL $= 0.047$ L	$n_a = 1$ mol
$M_b = ?$ M	$V_b = 25$ mL $= 0.025$ L	$n_b = 2$ mol

$$M_b = \frac{M_a V_a n_b}{V_b n_a} = \frac{0.08 \times 0.047 \times 2}{0.025 \times 1} = 0.3 \text{ M}$$

(٢) عدد المولات (mol) = التركيز المولارى (M) × الحجم (L)

$\therefore$ عدد مولات NaOH = 0.3 × 0.25 = 0.075 mol

الكتلة المولية من NaOH = 23 + 16 + 1 = 40 g/mol

كتلة المادة (g) = عدد المولات (mol) × الكتلة المولية من المادة (g/mol)

$\therefore$ كتلة NaOH المذابة فى 250 mL من المحلول = 0.075 × 40 = 3 g

مثال ٤

احسب النسبة المئوية الكتلية لهيدروكسيد الصوديوم فى مخلوط يحتوى على هيدروكسيد الصوديوم وكلوريد الصوديوم، إذا علمت أنه يلزم لمعايرة 0.1 g من المخلوط 10 mL من حمض الهيدروكلوريك 0.1 M
[Na = 23 , O = 16 , H = 1]

الحل

$$NaOH_{(aq)} + HCl_{(aq)} \longrightarrow NaCl_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

المعطيات		
$M_a = 0.1$ M	$V_a = 10$ mL $= 0.01$ L	$n_a = 1$ mol
$M_b = ?$ M	$V_b = ?$ L	$n_b = 1$ mol

$\because$ التركيز المولارى (M) = $\frac{\text{عدد المولات (mol)}}{\text{الحجم (L)}}$

$\therefore$ عدد مولات الحمض المتفاعلة = التركيز (M) × الحجم (L) = 0.1 × 0.01 = 0.001 mol

$\because$ عدد مولات الحمض = عدد مولات القاعدة «من المعادلة الرمزية الموزونة»

$\therefore$ عدد مولات هيدروكسيد الصوديوم = 0.001 mol

الكتلة المولية من NaOH = 23 + 16 + 1 = 40 g/mol

$\because$ كتلة المادة (g) = عدد المولات (mol) × الكتلة المولية من المادة (g/mol)

$\therefore$ كتلة هيدروكسيد الصوديوم فى المخلوط = 0.001 × 40 = 0.04 g

$\because$ النسبة المئوية الكتلية = $\frac{\text{كتلة المركب فى المخلوط}}{\text{كتلة المخلوط}}$ × 100%

$\therefore$ النسبة المئوية الكتلية لمركب NaOH فى المخلوط = $\frac{0.04}{0.1}$ × 100% = 40%

مثال ٥

أضيف 25 mL من محلول كربونات الصوديوم تركيزه 0.3 M إلى 25 mL من حمض الهيدروكلوريك تركيزه 0.4 M ، ما المادة الزائدة ؟ وما عدد مولاتها المتبقية بدون تفاعل ؟

الحل

$$\underset{1\text{ mol}}{Na_2CO_{3(aq)}} + \underset{2\text{ mol}}{2HCl_{(aq)}} \longrightarrow 2NaCl_{(aq)} + H_2O_{(l)} + CO_{2(g)}$$

المعطيات		
$M_a = 0.4$ M	$V_a = 25$ mL $= 0.025$ L	$n_a = 2$ mol
$M_b = 0.3$ M	$V_b = 25$ mL $= 0.025$ L	$n_b = 1$ mol

عدد مولات القاعدة النهائية		عدد مولات الحمض النهائية
$\frac{M_b V_b}{n_b} = \frac{0.3 \times 0.025}{1} = 0.0075$ mol	$>$	$\frac{M_a V_a}{n_a} = \frac{0.4 \times 0.025}{2} = 0.005$ mol

$\therefore$ المادة الزائدة هى Na_2CO_3 / لأن (عدد مولات القاعدة > عدد مولات الحمض).

عدد المولات المتبقية = 0.0075 − 0.005 = 0.0025 mol

ثانيًا التحليل الكمى الكتلى

• تعتمد عملية التحليل الكمى الكتلى على فصل المادة المراد تقديرها، ثم حساب كتلتها باستخدام قوانين الحساب الكيميائى.

يتم فصل المادة المراد حساب كميتها (كتلتها) بعدة طرق، منها :

(1) طريقة التطاير 

(2) طريقة الترسيب

(1) التحليل الكمى الكتلى بطريقة التطاير

• **تعتمد هذه الطريقة** على تسخين مادة معلومة الكتلة فى الهواء، ثم حساب كتلة العنصر أو المركب المتطاير، عن طريق :

• جمع المادة المتطايرة وتعيين كتلتها.

أو

• حساب مقدار النقص فى كتلة المادة الأصلية قبل وبعد عملية التطاير.

تعيين كتلة مادة غير متهدرتة

وتستخدم هذه الطريقة - غالبًا - فى :

(1) تعيين النسبة المئوية لماء التهدرت (التبلر) فى عينة المادة المتهدرتة، كالتالى :

• نحسب أولاً كتلة ماء التبلر فى عينة المادة المتهدرتة من القانون التالى :

كتلة ماء التبلر فى العينة = كتلة المادة المتهدرتة «قبل التسخين» − كتلة المادة غير المتهدرتة «بعد التسخين وثبات الكتلة»

• ثم النسبة المئوية لماء التبلر فى عينة المادة المتهدرتة من القانون التالى :

$$\text{النسبة المئوية لماء التبلر} = \frac{\text{كتلة ماء التبلر فى عينة المادة المتهدرتة (g)}}{\text{كتلة عينة المادة المتهدرتة (g)}} \times 100\%$$

(2) تعيين الصيغ الجزيئية للأملاح المتهدرتة (المادة المتبلرة)، من الحسابات الكيميائية التالية :

	ماء التبلر (H_2O)	المادة غير المتهدرتة
الكتلة المولية	$(1 \times 2) + 16 = 18$ g/mol	(x) g/mol
عدد المولات	$\frac{\text{كتلة ماء التبلر فى العينة (g)}}{\text{الكتلة المولية من ماء التبلر (18 g/mol)}}$	$\frac{\text{كتلة المادة غير المتهدرتة (g)}}{\text{الكتلة المولية من المادة (x g/mol)}}$
نسبة عدد المولات	$\frac{\text{عدد مولات ماء التبلر}}{\text{عدد المولات الأصغر}}$	$\frac{\text{عدد مولات المادة غير المتهدرتة}}{\text{عدد المولات الأصغر}}$

من العلاقة السابقة

ومن النسبة بين عدد مولات كل من (ماء التبلر والمادة غير المتهدرتة) يمكن تعيين الصيغة الجزيئية للملح المتهدرت.

مثال (1)

بعد التسخين الشديد لعينة من ملح كلوريد الباريوم المتهدرت كتلتها 2.6903 g، ثبتت الكتلة عند 2.2923 g

احسب : [Ba = 137 , Cl = 35.5 , H = 1 , O = 16]

(1) النسبة المئوية لماء التبلر فى الملح المتهدرت.

(2) الصيغة الجزيئية للملح المتهدرت.

الحل

(1) كتلة ماء التبلر فى العينة = كتلة المادة المتهدرتة − كتلة المادة غير المتهدرتة = 2.6903 − 2.2923 = 0.398 g

$$\text{النسبة المئوية لماء التبلر} = \frac{\text{كتلة ماء التبلر فى العينة (g)}}{\text{كتلة عينة المادة المتهدرتة (g)}} \times 100\% = \frac{0.398}{2.6903} \times 100\% = 14.79\%$$

(2)

	H_2O	$BaCl_2$
كتلة المادة	0.398 g	2.2923 g
الكتلة المولية	$(1 \times 2) + 16 = 18$ g/mol	$137 + (35.5 \times 2) = 208$ g/mol
عدد المولات	$\frac{0.398}{18} = 0.022$ mol	$\frac{2.2923}{208} = 0.011$ mol
نسبة عدد المولات	$\frac{0.022}{0.011} = 2$	$\frac{0.011}{0.011} = 1$

∴ الصيغة الجزيئية لملح كلوريد الباريوم المتهدرت : $BaCl_2.2H_2O$

مثال (2)

احسب عدد مولات ماء التبلر فى المول من ملح كبريتات الماغنسيوم المتهدرت، إذا علمت أن عينة منه تحتوى على 51.16% من كتلتها ماء تبلر. [Mg = 24 , S = 32 , H = 1 , O = 16]

الحل

النسبة المئوية للملح غير المتهدرت = 100 − 51.16 = 48.84%

	H_2O	$MgSO_4$
كتلة المادة	51.16 g	48.84 g
الكتلة المولية	$(1 \times 2) + 16 = 18$ g/mol	$24 + 32 + (16 \times 4) = 120$ g/mol
عدد المولات	$\frac{51.16}{18} = 2.84$ mol	$\frac{48.84}{120} = 0.407$ mol
نسبة عدد المولات	$\frac{2.84}{0.407} = 7$	$\frac{0.407}{0.407} = 1$

∵ الصيغة الجزيئية لملح كبريتات الماغنسيوم المتهدرت : $MgSO_4.7H_2O$

∴ عدد مولات ماء التبلر فى المول الواحد من كبريتات الماغنسيوم المتهدرت = 7 mol

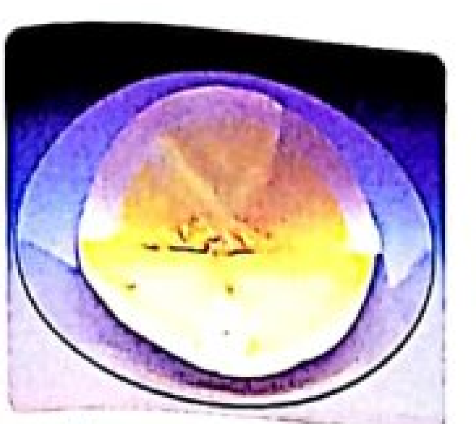
٢ التحليل الكمى الكتلى بطريقة الترسيب

- **تعتمد هذه الطريقة على** ترسيب المادة المراد تقديرها (مركب أو عنصر)، ثم حساب كتلتها.

خطوات عملية التحليل الكتلى بطريقة الترسيب :

1. ترسب المادة المراد تقديرها من محلول العينة على هيئة مركب نقى شحيح الذوبان فى الماء، له صيغة كيميائية معروفة ثابتة.
2. يفصل الراسب المتكون بالترشيح على **ورقة ترشيح عديمة الرماد** وهى عبارة عن نوع من ورق الترشيح يحترق احتراقًا كاملًا، دون ترك أى رماد.
3. تُنقل ورقة الترشيح وعليها الراسب فى بوتقة احتراق وتُحرق تمامًا، حتى تتطاير مكونات ورقة الترشيح، ويبقى الراسب فقط.
4. يتم تعيين كتلة الراسب، ومنه يمكن حساب كتلة المركب أو العنصر المراد تقديره على أساس المعادلة الكيميائية الرمزية الموزونة.


عملية الترشيح


راسب على ورقة ترشيح عديمة الرماد


حرق ورقة الترشيح فى البوتقة

مثال ١

احسب كتلة مادة كلوريد الباريوم المذابة فى محلول كلوريد الباريوم، إذا علمت أنه عند إضافة محلول كبريتات الصوديوم إليه بوفرة، يترسب 2 g من كبريتات الباريوم. [Ba = 137 , Cl = 35.5 , S = 32 , O = 16]

الحل

الكتلة المولية من مركب $BaCl_2$ = 137 + (2 × 35.5) = 208 g/mol

الكتلة المولية من مركب $BaSO_4$ = 137 + 32 + (4 × 16) = 233 g/mol

$$BaCl_{2(aq)} + Na_2SO_{4(aq)} \longrightarrow 2NaCl_{(aq)} + BaSO_{4(s)}$$

$BaCl_{2(aq)}$	$BaSO_{4(s)}$
1 mol	1 mol
208 g/mol	233 g/mol
? g	2 g

∴ كتلة مادة $BaCl_2$ فى محلولها = $\frac{2 \times 208}{233} = 1.785$ g

مثال ٢

أذيب 2 g من كلوريد الصوديوم غير النقى فى الماء وأضيف إليه وفرة من نترات الفضة فترسب 4.628 g من كلوريد الفضة، احسب : [Ag = 108 , Cl = 35.5 , Na = 23]

(١) النسبة المئوية لكلوريد الصوديوم فى العينة.

(٢) نسبة الكلور فى العينة.

الحل

(١) الكتلة المولية من NaCl = 23 + 35.5 = 58.5 g/mol

الكتلة المولية من AgCl = 108 + 35.5 = 143.5 g/mol

$$NaCl_{(aq)} + AgNO_{3(aq)} \longrightarrow NaNO_{3(aq)} + AgCl_{(s)}$$

$NaCl_{(aq)}$	$AgCl_{(s)}$
1 mol	1 mol
58.5 g/mol	143.5 g/mol
? g	4.628 g

∴ كتلة مادة NaCl = $\frac{4.628 \times 58.5}{143.5} = 1.887$ g

∴ النسبة المئوية لكلوريد الصوديوم فى العينة = $\frac{\text{كتلة كلوريد الصوديوم النقية}}{\text{كتلة العينة غير النقية}} \times 100\%$

$= \frac{1.887}{2} \times 100\% = 94.35\%$

(٢)

$$NaCl_{(aq)} \xrightarrow{\text{يحتوى على}} Cl^-_{(aq)}$$

$NaCl_{(aq)}$	$Cl^-_{(aq)}$
1 mol	1 mol
58.5 g/mol	35.5 g/mol
1.887 g	? g

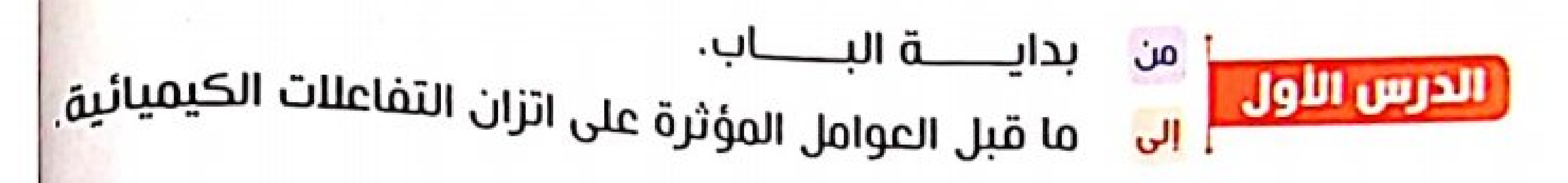
∴ كتلة أيونات الكلوريد = $\frac{1.887 \times 35.5}{58.5} = 1.145$ g

∴ نسبة الكلور فى العينة = $\frac{\text{كتلة أيونات الكلوريد}}{\text{كتلة كلوريد الصوديوم}} \times 100\%$

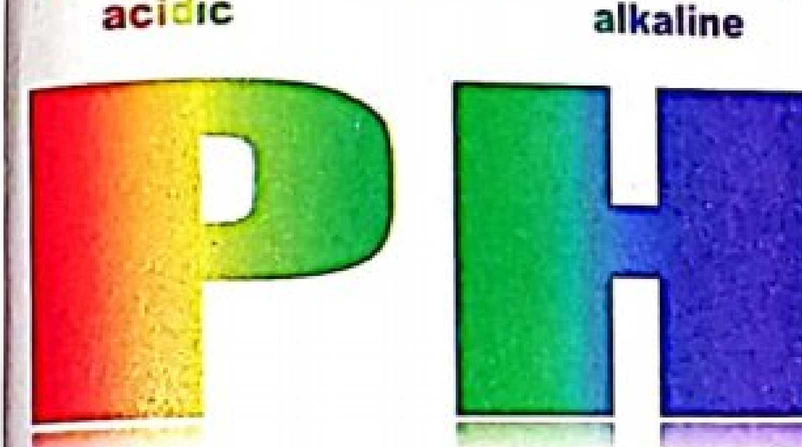
$= \frac{1.145}{2} \times 100\% = 57.25\%$

الباب 3

الاتـــزان الكيميائى

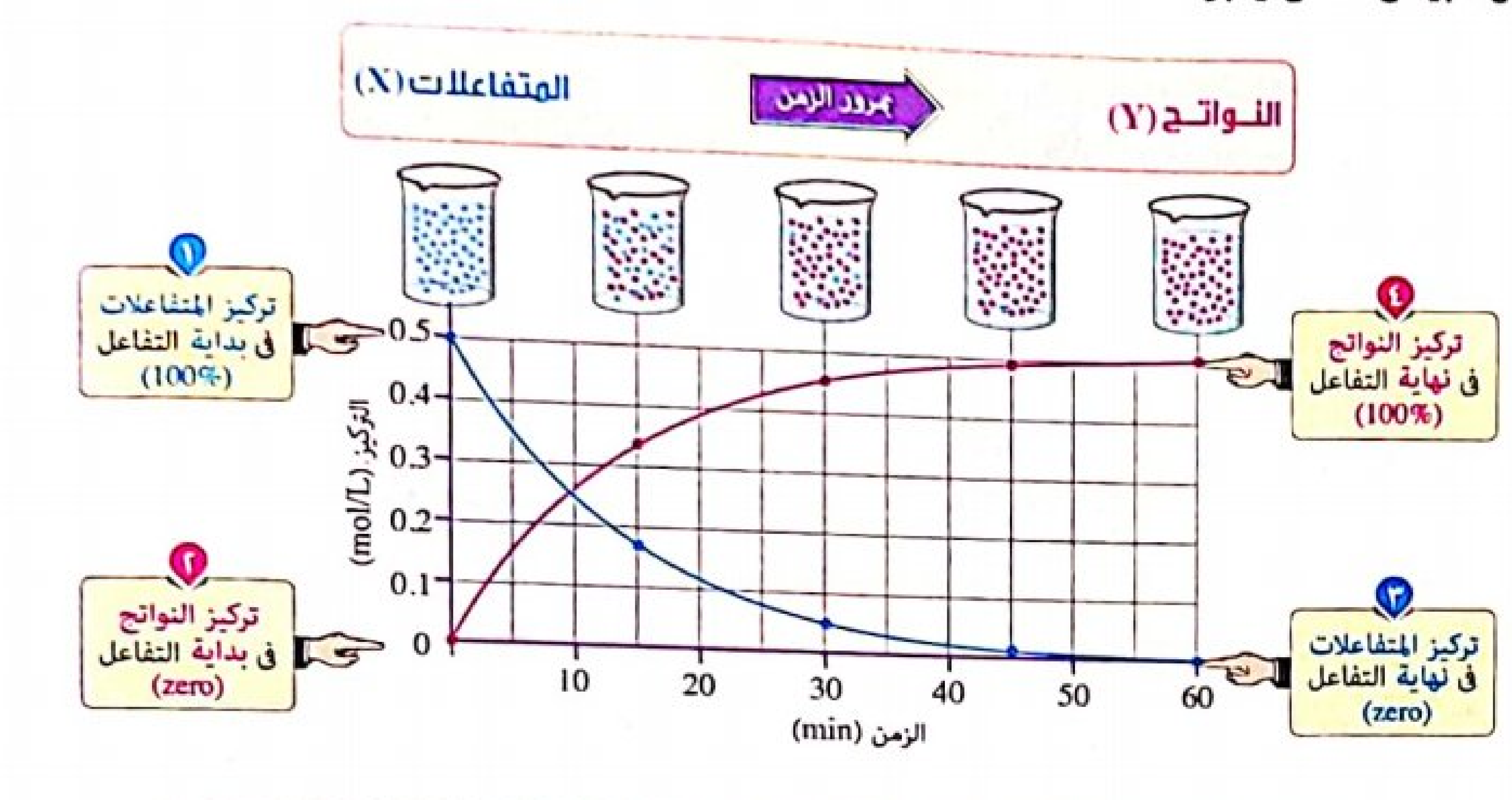


الدرس		
الدرس الأول	من	بدايـــة البــــاب.
	إلى	ما قبل العوامل المؤثرة على اتزان التفاعلات الكيميائية.
الدرس الثانى	من	العوامل المؤثرة على اتزان التفاعلات الكيميائية.
	إلى	ما قبل الاتزان الأيونى.
الدرس الثالث	من	الاتزان الأيونى.
	إلى	ما قبل التحلل المائى للأملاح.
الدرس الرابع	من	التحلل المائى للأملاح.
	إلى	نهايـة البـــاب.



• مفهوم سرعة (معدل) التفاعل الكيميائى

الشكل البيانى التالى يعبر عن مفهوم سرعة التفاعل الكيميائى :



ومن الشكل البيـانى يتضح أن :

	المتفاعلات (X)	النـواتـج (Y)
فى بداية التفاعل	① يكون تركيز المتفاعلات اكبر ما يمكن (بنسبة 100%)	② يكون تركيز النواتج اقل ما يمكـن (zero)
بمـرور الزمـن	يقل تركيز المتفاعلات	يزداد تركيز النواتج
فى نهاية التفاعل	③ يصبح تركيز المتفاعلات اقل ما يمكن (zero) تقريبًا	④ يصبح تركيز النواتج اكبر ما يمكن (بنسبة 100%) تقريبًا

• **سرعة التفاعل الكيميائى** هى مقدار التغير فى تركيز المواد المتفاعلة أو المواد الناتجة عن التفاعل فى وحدة الزمن.

★ **درجة الغليان** هى درجة الحرارة التى يتساوى عندها الضغط البخارى للسائل مع الضغط الجوى المعتاد.

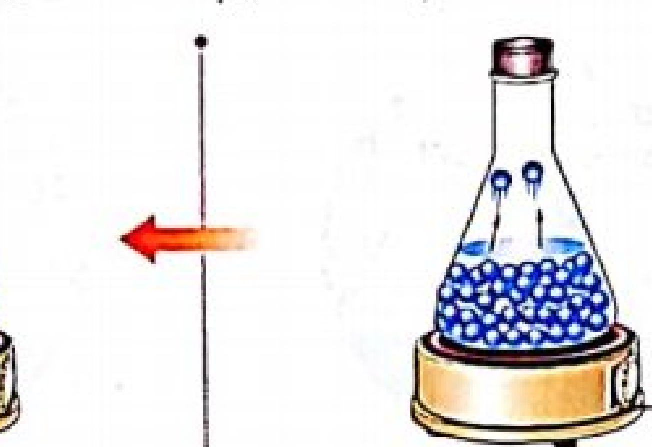
الأنظمة المتزنة

تتميز كل الأنظمة الموجودة فى الكون بالتوازن الدقيق بين عناصرها المختلفة

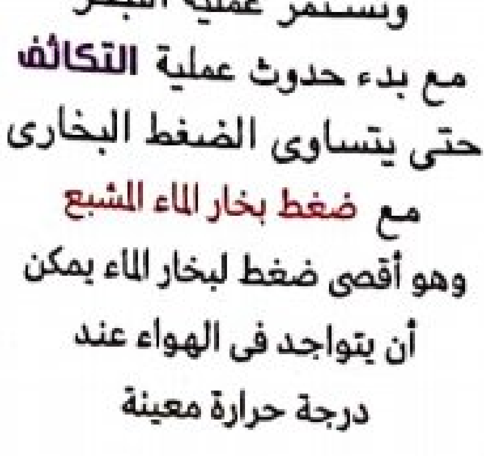


1 الاتزان فى الأنظمة الفيزيائية

- إذا وضع مقدار من الماء فى إناء مغلق على موقد، فعند درجة الغليان تنشأ حالة من **الاتزان الديناميكى** بين عمليتين متضادتين (متعاكستين)، هما عمليتى التبخر و التكاثف، **كالتالى :**









عند بدء عملية التسخين تكون عملية **التبخر** هى السائدة وتكون مصحوبة بزيادة فى **الضغط البخارى للماء**

وهو ضغط بخار الماء الموجود فى الهواء عند درجة حرارة معينة

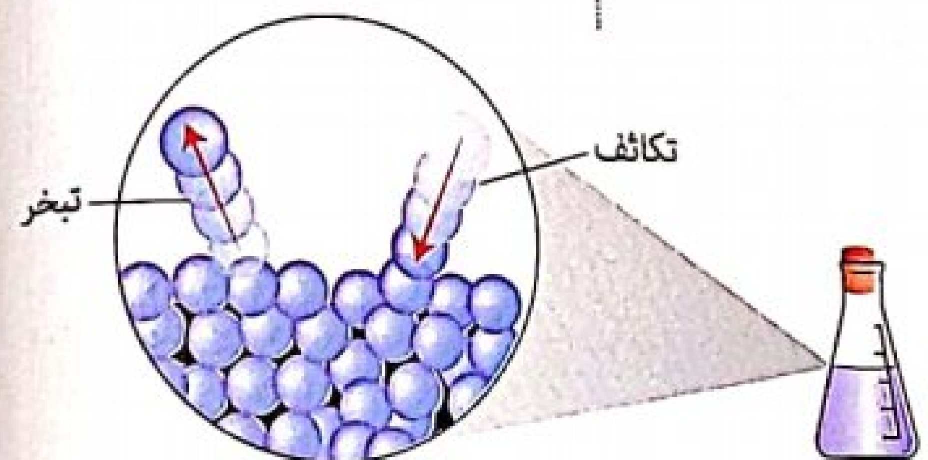
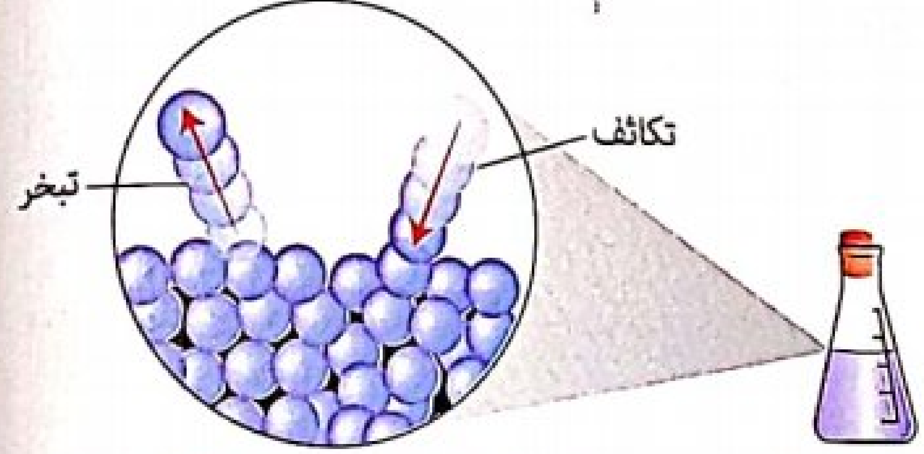
وتستمر عملية التبخر مع بدء حدوث عملية **التكاثف** حتى يتساوى الضغط البخارى مع **ضغط بخار الماء المشبع**

وهو أقصى ضغط لبخار الماء يمكن أن يتواجد فى الهواء عند درجة حرارة معينة

وعند تساوى عدد جزيئات الماء **المتبخرة** مع عدد جزيئات الماء **المتكاثفة**، **تنشأ حالة من الاتزان** يكون فيها معدل عملية التبخر **مساويًا** لمعدل عملية التكاثف **ويمثل ذلك على النحو التالى :**

$$H_2O_{(l)} \underset{\text{تكاثف}}{\overset{\text{تبخر}}{\rightleftharpoons}} H_2O_{(v)}$$

- فى ضوء ما سبق يمكن تعريف النظام الساكن على المستوى المرئى و الديناميكى على المستوى غير المرئى **بالنظام المتزن**

على المستوى المرئى يبدو سطح السائل ساكنًا | على المستوى غير المرئى هناك اتزان ديناميكى بين عمليتى التبخر والتكاثف

2 الاتزان فى الأنظمة الكيميائية

يوجد نوعان من التفاعلات الكيميائية، هما :

أ تفاعلات تامة (غير انعكاسية)

هى تفاعلات تسير فى **اتجاه واحد** غالبًا (الاتجاه الطردى) حيث يصعب على المواد الناتجة التى تحتوى على غازات أو رواسب أن تتحد مع بعضها لتكوين المواد المتفاعلة فى نفس ظروف إجراء التفاعل

$$A + B \longrightarrow C + D$$

ب تفاعلات انعكاسية

هى تفاعلات تسير فى كل من **الاتجاهين** (الطردى و العكسى)، حيث تظل المواد المتفاعلة والمواد الناتجة موجودة باستمرار فى حيز التفاعل فى نفس ظروف إجراء التفاعل

$$X + Y \underset{\text{عكسى}}{\overset{\text{طردى}}{\rightleftharpoons}} Z + W$$

أمثلة

تفاعلات تامة:

1. تفاعل الماغنسيوم مع حمض الهيدروكلوريك المخفف لتكوين **غاز الهيدروجين.**

$$\underset{\text{ماغنسيوم}}{Mg_{(s)}} + \underset{\text{حمض هيدروكلوريك}}{2HCl_{(aq)}} \xrightarrow{dil} \underset{\text{كلوريد ماغنسيوم}}{MgCl_{2(aq)}} + \underset{\text{غاز هيدروجين}}{H_{2(g)}}$$

2. تفاعل محلول كلوريد الصوديوم مع محلول نترات الفضة لتكوين **راسب أبيض من كلوريد الفضة.**

$$\underset{\text{كلوريد صوديوم}}{NaCl_{(aq)}} + \underset{\text{نترات فضة}}{AgNO_{3(aq)}} \longrightarrow \underset{\text{نترات صوديوم}}{NaNO_{3(aq)}} + \underset{\text{كلوريد فضة}}{AgCl_{(s)}}\downarrow$$

تفاعلات انعكاسية:

تفاعل حمض الأسيتيك (حمض الخليك) مع الكحول الإيثيلى لتكوين إستر أسيتات (خلات) الإيثيل وماء.

$$\underset{\text{حمض أسيتيك}}{CH_3COOH_{(l)}} + \underset{\text{كحول إيثيلى}}{C_2H_5OH_{(l)}} \underset{\text{عكسى}}{\overset{\text{طردى}}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{إستر أسيتات الإيثيل}}{CH_3COOC_2H_{5(aq)}} + \underset{\text{ماء}}{H_2O_{(l)}}$$

- كان من المتوقع عند اختبار محلول تفاعل حمض الأسيتيك مع الكحول الإيثيلى بورقة عباد شمس زرقاء ألا يتغير لونها على أساس أن المواد الناتجة متعادلة التأثير، إلا أن لون ورقة عباد الشمس يتحول إلى اللون الأحمر، وهو ما يعنى حموضة خليط التفاعل.



حمض الأسيتيك يحمر ورقة عباد الشمس الزرقاء

ويفسر ذلك بأن تفاعل حمض الأسيتيك مع الكحول الإيثيلى ليس من التفاعلات التامة ولكنه من التفاعلات الانعكاسية التى تسير فى كل من الاتجاهين :

* **التفاعل الطردى :**

$$CH_3COOH_{(l)} + C_2H_5OH_{(l)} \longrightarrow CH_3COOC_2H_{5(aq)} + H_2O_{(l)}$$

* **التفاعل العكسى :**

$$CH_3COOC_2H_{5(aq)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow CH_3COOH_{(aq)} + C_2H_5OH_{(aq)}$$

وبالتالى فإن كل من المواد المتفاعلة (ومنها حمض الخليك) والمواد الناتجة تظل باستمرار فى حيز التفاعل، وهو ما يفسر حموضة خليط التفاعل.

◂ فى ضوء ما سبق يمكن استنتاج أن :

الاتزان الكيميائى فى التفاعلات الانعكاسية هو نظام ديناميكى يحدث عند تساوى معدل التفاعل الطردى مع معدل التفاعل العكسى وثبات تركيز المتفاعلات والنواتج، ويظل الاتزان قائمًا طالما كانت جميع المواد المتفاعلة والمواد الناتجة موجودة فى حيز التفاعل، ومادامت ظروف التفاعل ثابتة.

ملحوظات

• وصول التفاعل إلى حالة الاتزان قد يكون **بطيئًا** أو **سريعًا**.

• الوصول إلى حالة الاتزان **لا يعنى** توقف التفاعل **ولكن استمراره** فى كل من الاتجاهين الطردى والعكسى **بنفس السرعة**.

• خروج أحد المتفاعلات أو النواتج من حيز التفاعل يعنى **توقف التفاعل** (تفاعل تام).



يظل الشخص فى موضعه (حالة الاتزان) عند تساوى سرعة صعوده مع سرعة هبوط السلم الكهربى

مثال

اذكر نوع كل من التفاعلات الآتية (تام أم انعكاسى)، مع بيان السبب :

(1) $2AgNO_{3(aq)} + BaCl_{2(aq)} = 2AgCl_{(s)} + Ba(NO_3)_{2(aq)}$

(2) $FeCl_{3(aq)} + 3NH_4SCN_{(aq)} = 3NH_4Cl_{(aq)} + Fe(SCN)_{3(aq)}$

(3) $2Cu(NO_3)_{2(s)} = 2CuO_{(s)} + 4NO_{2(g)} + O_{2(g)}$

(4) $CO_{(g)} + H_2O_{(v)} = CO_{2(g)} + H_{2(g)}$ (فى إناء مغلق)

الحل

* **التفاعلات التامة :**

(1)، (3) / لأنه يصعب على المواد الناتجة التى تحتوى على راسب أو غاز أن تتحد مع بعضها لتكوين المواد المتفاعلة فى نفس ظروف إجراء التفاعل.

* **التفاعلات الانعكاسية :**

(2) / لوجود النواتج والمتفاعلات باستمرار فى حيز التفاعل فى صورة محاليل بالإضافة إلى إمكانية تفاعل النواتج معًا لتكوين المتفاعلات فى نفس ظروف إجراء التفاعل.

(4) / لعدم خروج النواتج الغازية من حيز التفاعل (الإناء مغلق)، وبالتالى إمكانية تفاعلها معًا لتكوين المتفاعلات فى نفس ظروف إجراء التفاعل.

معدل التفاعل الكيميائى

شاهد الفيديو

◂ **هو** مقدار التغير فى كمية (تركيز) المواد المتفاعلة أو المواد الناتجة من التفاعل فى وحدة الزمن.

وحدة قياس تركيز المادة هى mol/L

◂ **حيث تقدر :** • كمية المادة بوحدات (mol أو g أو L).
• الزمن بوحدات (s أو min أو h).

◂ **ويلاحظ أنه عند حدوث :**

التفاعل التام $A \longrightarrow B$

◂ يزداد تركيز المواد الناتجة من التفاعل فى نفس الوقت الذى يقل فيه تركيز المواد المتفاعلة إلى أن تستهلك تقريبًا، ويعبر عن ذلك بالشكل البيانى المقابل :

التركيز / تزايد تركيز النواتج (B) / تناقص تركيز المتفاعلات (A) / الزمن

العلاقة البيانية (تركيز - زمن) لمعدل التفاعل التام

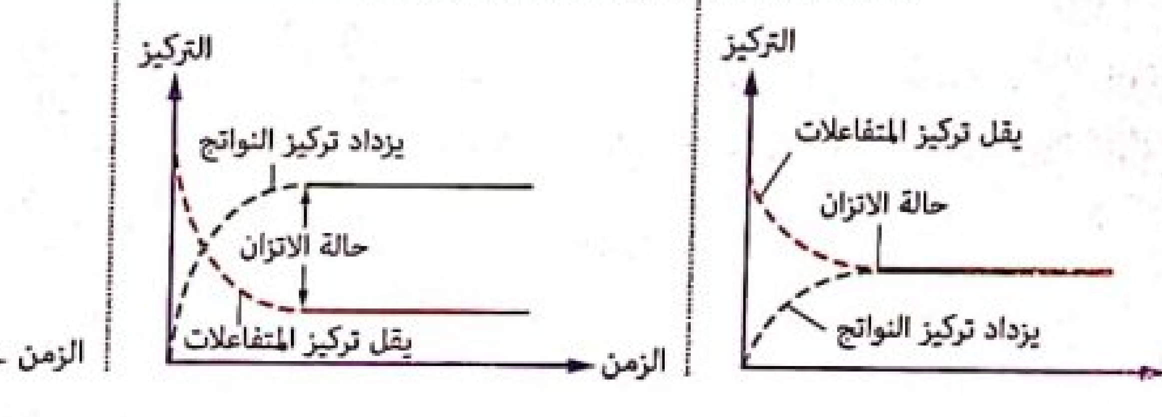
التفاعل الانعكاسى $X \rightleftharpoons Y$

◂ يزداد تركيز المواد الناتجة من التفاعل، فى نفس الوقت الذى يقل فيه تركيز المواد المتفاعلة إلى أن يصلا إلى حالة الاتزان، والتى تتحقق عند :

(1) ثبات تركيز كل من المتفاعلات والنواتج، وقد يكون :

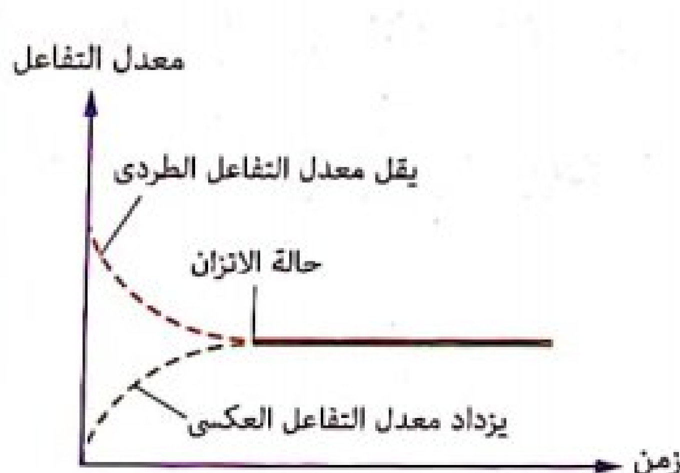


• ويعبر عنه بيانيًا بالعلاقة (تركيز - زمن) كالتالى :



(2) ثبات معدل التفاعل الطردى مع معدل التفاعل العكسى

ويعبر عنه بيانيًا بالعلاقة (معدل التفاعل - زمن) كما بالشكل المقابل :



يتم التعبير عن تركيز المواد المتفاعلة والناتجة بوضع رموزها أو صيغها الكيميائية داخل قوسين [ ]

- عند حساب معدل التفاعل الكيميائى بمعلومية التغير فى تركيز المتفاعلات أو النواتج للتفاعل المفترض التالى :

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

- فإن : معدل التفاعل الكيميائى = $\frac{\text{التغير فى تركيز المادة}}{\text{التغير فى الزمن}}$

معدل التفاعل الكيميائى = $-\frac{1}{a}\frac{\Delta[A]}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{\Delta[B]}{dt} = \frac{1}{c}\frac{\Delta[C]}{dt} = \frac{1}{d}\frac{\Delta[D]}{dt}$

حيث : • $\Delta[\ ]$: تعنى التغير فى تركيز المادة.
- dt : تعنى التغير فى الزمن.
- الإشارة السالبة (–) : تعنى استهلاك المتفاعلات.

مثال ١

فى التفاعل : $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \longrightarrow 2NH_{3(g)}$

احسب معدل استهلاك غاز H_2 إذا كان معدل تكوين غاز NH_3 يساوى 2.5×10^{-4} mol/L.s

الحل

معدل التفاعل الكيميائى = $-\frac{1}{3}\frac{\Delta[H_2]}{dt} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[NH_3]}{dt}$

∵ معدل تكوين غاز NH_3 مقدّر فى الثانية الواحدة

∴ $dt = 1$

$-\frac{1}{3}\Delta[H_2] = \frac{1}{2} \times 2.5 \times 10^{-4}$

∴ معدل استهلاك غاز H_2 فى الثانية = $\Delta[H_2] = -\frac{3}{2} \times 2.5 \times 10^{-4}$

$= \mathbf{-3.75 \times 10^{-4}}$ **mol/L.s**

مثال ٢

تفاعل 0.24 g من الماغنسيوم مع حمض HCl فى زمن قدره 14 s، تبعًا للتفاعل :

$$Mg_{(s)} + 2HCl_{(aq)} \longrightarrow MgCl_{2(aq)} + H_{2(g)}$$

احسب معدل هذا التفاعل بوحدة mol/s **[Mg = 24]**

الحل

عدد مولات Mg = $\frac{\text{كتلة المادة (g)}}{\text{الكتلة المولية من المادة (g/mol)}} = \frac{0.24}{24} = 0.01$ mol

معدل التفاعل = $\frac{\text{عدد المولات المتفاعلة (mol)}}{\text{الزمن (s)}} = \frac{0.01}{14} = \mathbf{7.14 \times 10^{-4}}$ **mol/s**

مثال ٣

الشكل البيانى المقابل يعبر عن حجم غاز ثانى أكسيد الكربون الناتج من تفاعل تسخين قطع من كربونات الكالسيوم :

(١) ما زمن انتهاء هذا التفاعل ؟

(٢) احسب معدل التفاعل الحادث بوحدة L/min

الحل

(١) **50 min**

(٢) حجم غاز CO_2 (L) = $\frac{300}{1000} = 0.3$ L

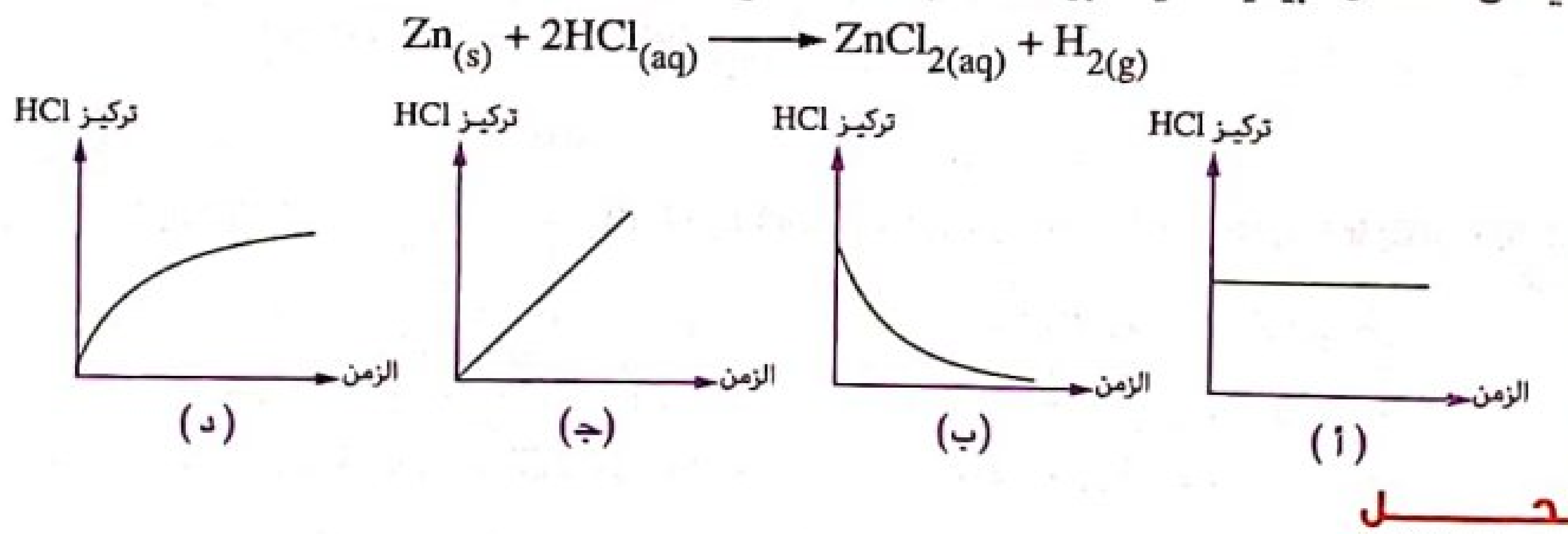
معدل التفاعل = $\frac{\text{حجم غاز } CO_2 \text{ الناتج (L)}}{\text{زمن التفاعل (min)}} = \frac{0.3}{50} = \mathbf{0.006}$ **L/min**

مثال ٤

اختر الإجابة الصحيحة، مع التفسير :

أيًا من الأشكال البيانية الآتية تعبر عن التغير الحادث فى تركيز حمض HCl بمرور الزمن، **فى التفاعل** :

$$Zn_{(s)} + 2HCl_{(aq)} \longrightarrow ZnCl_{2(aq)} + H_{2(g)}$$



الحل

الشكل (ب) /

لأن تركيز الحمض يقل بمرور الزمن حتى يستهلك تمامًا – تقريبًا – فى نهاية التفاعل.

وتصنف التفاعلات الكيميائية تبعًا لمعدل حدوثها إلى :



(أ) تفاعلات لحظية	(ب) تفاعلات بطيئة نسبيًا	(ج) تفاعلات بطيئة جدًا
تتم فى وقت قصير جدًا بمجرد تلامس (خلط) المتفاعلات	تتم فى وقت قصير نسبيًا	تستغرق عدة أيام أو شهور
مثــال		
تفاعل محلول نترات الفضة مع محلول كلوريد الصوديوم لتكوين راسب أبيض من كلوريد الفضة	تفاعل الزيت مع محلول هيدروكسيد الصوديوم (الصودا الكاوية) لتكوين صابون وجليسرين	تفاعلات تكوين صدأ الحديد سوف يرد الحديث عن تفاعلات صدأ الحديد فى الباب الرابع

العوامل المؤثرة فى معدل (سرعة) التفاعلات الكيميائية

يوضح المخطط الآتى بعض العوامل المؤثرة فى معدل التفاعل الكيميائى (التام والانعكاسى)



بالإضافة إلى تأثير عامل آخر وهو الضغط فى تفاعلات الأنظمة الغازية.

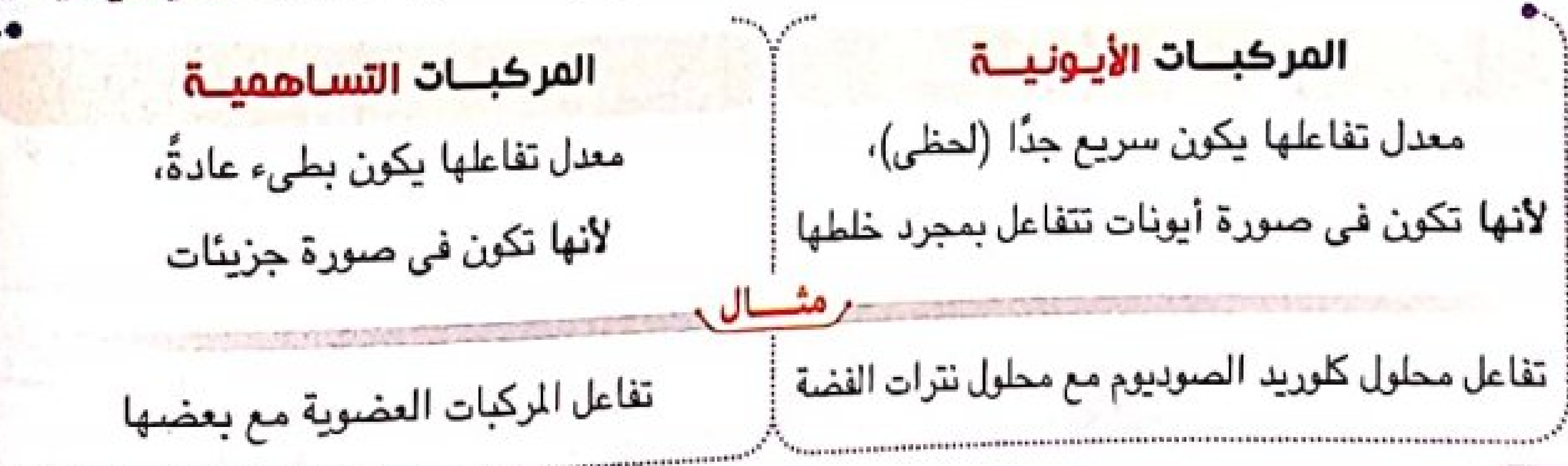
1 تأثير طبيعة المواد المتفاعلة على معدل التفاعل الكيميائى

يقصد بطبيعـة المـواد المتفاعلـة

(أ) نوع الترابط فى المواد المتفاعلة
(ب) مساحة سطح المادة المتفاعلة المعرض للتفاعل

(أ) نوع الترابط فى المواد المتفاعلة

يؤثر نوع الترابط (أيونى أو تساهمى) فى جزيئات المواد المتفاعلة على سرعة التفاعل الكيميائى، كما يتضح فيما يلى :



المركبـات الأيونيـة	المركبـات التساهميـة
معدل تفاعلها يكون سريع جدًا (لحظى)، **لأنها** تكون فى صورة أيونات تتفاعل بمجرد خلطها	معدل تفاعلها يكون بطىء عادةً، **لأنها** تكون فى صورة جزيئات
مثــال	
تفاعل محلول كلوريد الصوديوم مع محلول نترات الفضة	تفاعل المركبات العضوية مع بعضها

(ب) مساحة سطح المادة المتفاعلة المعرض للتفاعل

تلعب درجة تجزئة المادة دورًا هامًا فى تغيير معدل التفاعل الكيميائى، كما يتضح من التجربة التالية :



الخطوات

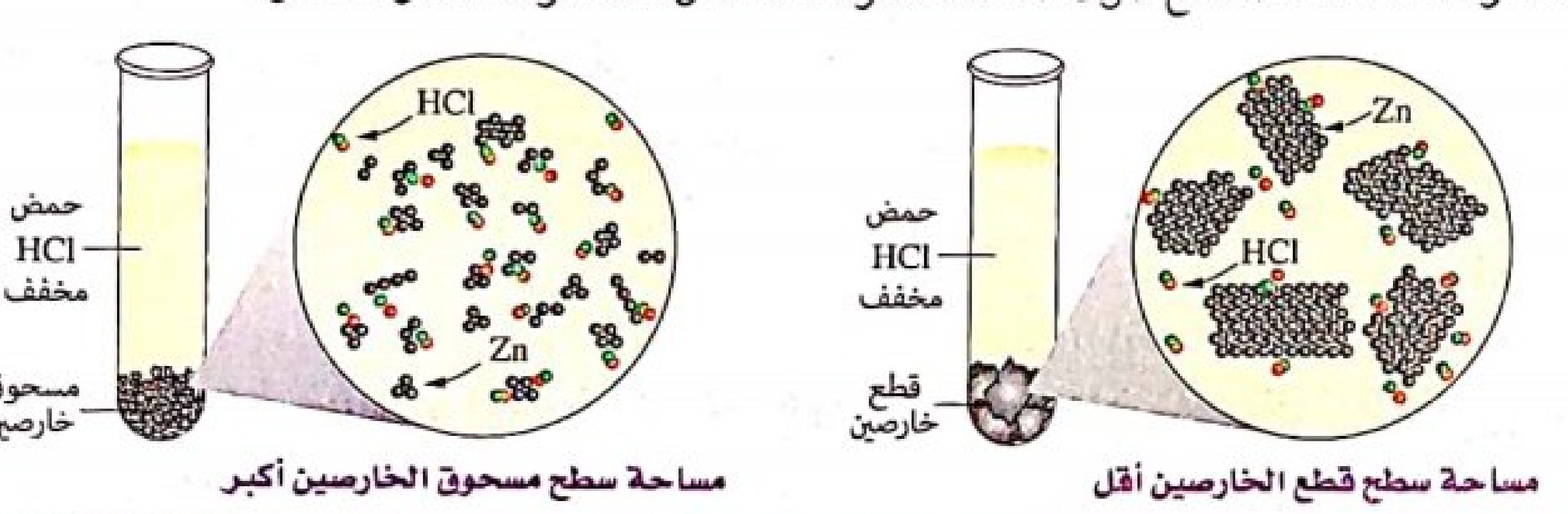
1. ضع كتلتين متساويتين من الخارصين إحداهما على هيئة قطع والأخرى على هيئة مسحوق فى أنبوبتى اختبار.
2. أضف إلى كل منهما حجمًا متساويًا من حمض الهيدروكلوريك المخفف.

المشاهدة

التفاعل فى حالة المسحوق ينتهى فى زمن أقل من التفاعل فى حالة القطع.

الاستنتاج

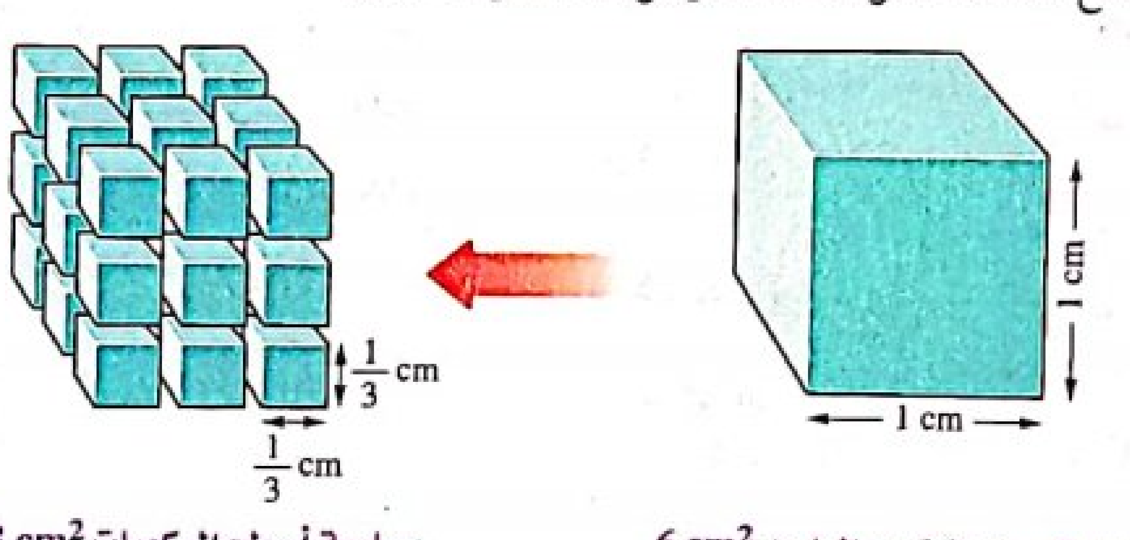
كلما ازدادت مساحة أسطح المواد المتفاعلة المعرضة للتفاعل، كلما ازداد معدل التفاعل.



ملحوظة

معدل تفاعل حمض HCl المخفف مع مسحوق الخارصين أسرع من معدل تفاعله مع قطعة الخارصين التى لها نفس الكتلة.

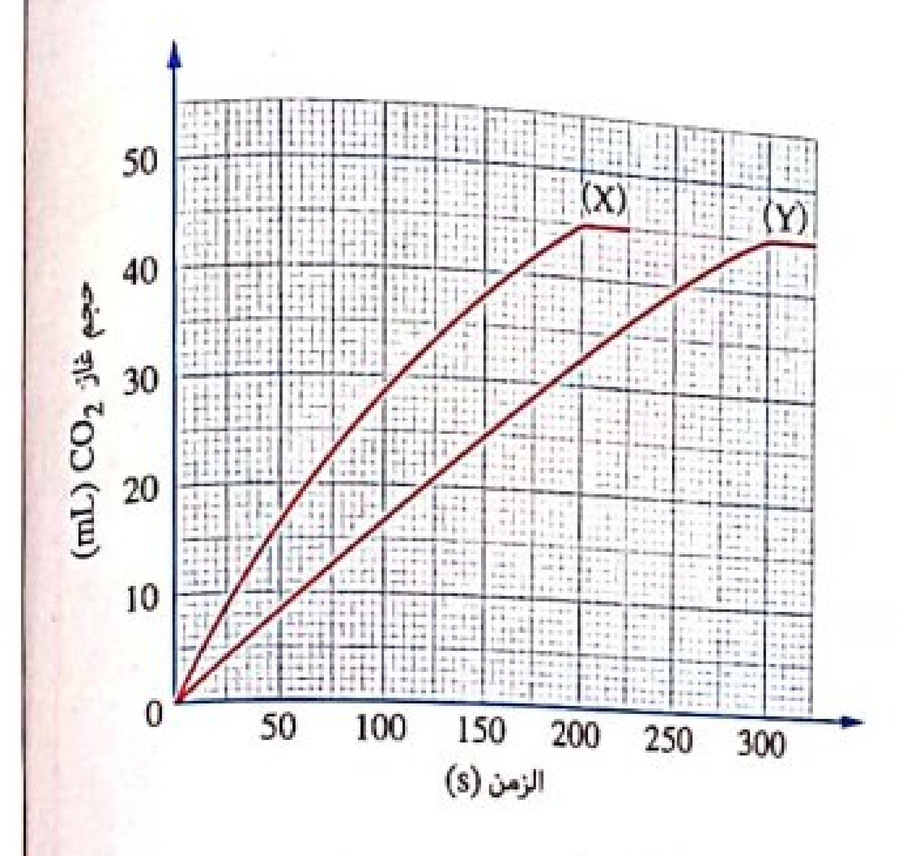
لأن مساحة سطح مسحوق الخارصين أكبر من مساحة سطح قطعة الخارصين المساوية له فى الكتلة، وكلما ازدادت مساحة سطح المادة المعرضة للتفاعل ازداد معدل التفاعل.



تجزئة المادة تعمل على زيادة مساحة سطحها

مثـــال

الشكل البيانى المقابل يعبر عن حجم غاز ثانى أكسيد الكربون الناتج من تجربتين لتفاعل كتلتين متساويتين من كربونات الكالسيوم مع حمض الهيدروكلوريك إحداهما على هيئة قطع متوسطة الحجم والأخرى على هيئة قطع صغيرة الحجم (بدون ترتيب) :



(١) أيًا من المنحنيين (X) ، (Y) يمثل تفاعل القطع صغيرة الحجم مع الحمض ؟ مع التفسير.

(٢) ما الزمن المستغرق فى استهلاك كل قطع كربونات الكالسيوم متوسطة الحجم ؟

(٣) ارسم على نفس الشكل البيانى منحنى ثالث (Z) يعبر عن تفاعل نفس الكتلة من كربونات الكالسيوم – فى صورة مسحوق – مع نفس الحمض.

الحـــل

(١) المنحنى (X) / لأنه يعبر عن الحصول على نفس كمية الغاز (45 mL) فى زمن أقل (200 s)، نتيجة لزيادة مساحة السطح المعرض للتفاعل.

(٢) 300 s

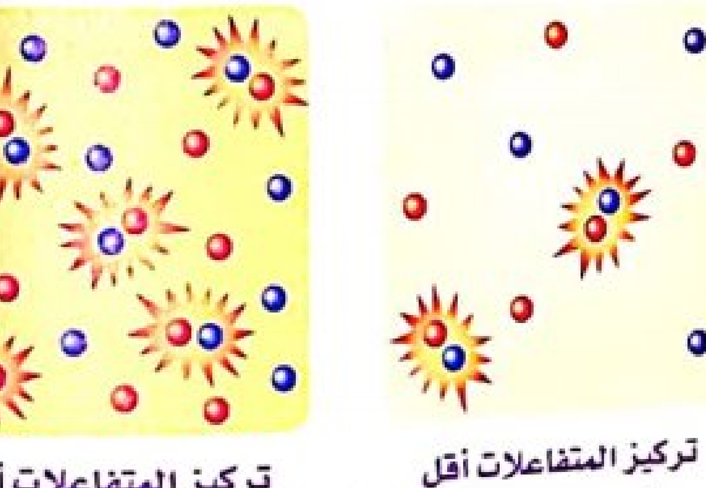
(٣) أجب بنفسك.

٢ تأثير تركيز المواد المتفاعلة على معدل التفاعل الكيميائى

- يزداد معدل التفاعل الكيميائى بزيادة تركيز المواد المتفاعلة، **لأن** بزيادة عدد الجزيئات المتفاعلة يزداد عدد التصادمات المحتملة (الفعالة) بينها فيزداد معدل التفاعل الكيميائى.



شاهد الفيديو



تركيز المتفاعلات أقل (تفاعل بطىء)

تركيز المتفاعلات أكبر (تفاعل سريع)

٣ تأثير درجة الحرارة على معدل التفاعل الكيميائى

من شروط حدوث التفاعل تبعًا لنظرية التصادم :

- حدوث تصادم بين جزيئات المواد المتفاعلة.
- أن تكون سرعة الجزيئات المتصادمة عالية جدًا أى تمتلك حد أدنى من الطاقة يعرف **بطاقة التنشيط**، **لأن** طاقة الحركة العالية للجزيئات المتصادمة تمكنها من كسر الروابط بينها، فيحدث التفاعل الكيميائى.

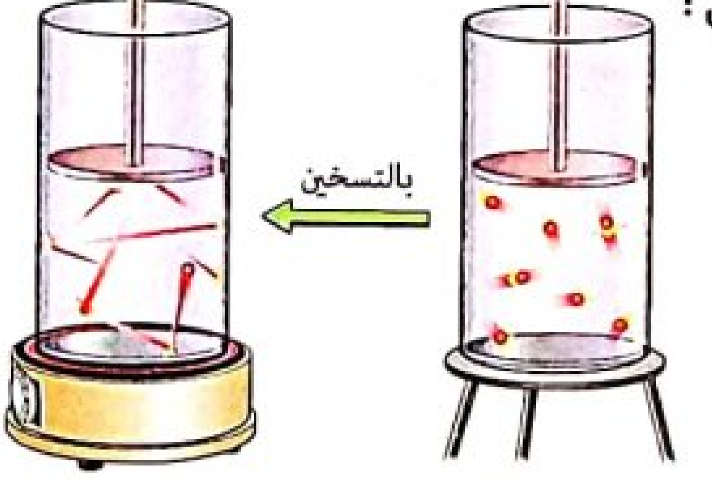
شكل تمثيلى يوضح أن طاقة حركة الجزيئات المتفاعلة

أقل من طاقة التنشيط لذا لا يحدث تفاعل كيميائى

تساوى أو أكبر من طاقة التنشيط لذا يحدث تفاعل كيميائى

وفى ضوء نظرية التصادم، يتضح أن رفع درجة الحرارة يؤدى إلى :

- **زيادة** طاقة حركة الجزيئات **وبالتالى زيادة** نسبة الجزيئات التى تمتلك طاقة حركة تساوى طاقة التنشيط أو تفوقها والتى تعرف **بالجزيئات المنشطة**.
- **زيادة** معدل التصادمات المحتملة بين الجزيئات المنشطة، **وبالتالى زيادة** سرعة التفاعل الكيميائى.



يزداد عدد التصادمات بين جزيئات المتفاعلات بزيادة درجة الحرارة

- وقد وجد أن كثيرًا من التفاعلات الكيميائية تتضاعف سرعتها – تقريبًا – كلما ارتفعت درجة حرارتها بمقدار $10^{\circ}C$

٤ تأثير العوامل الحفازة على معدل التفاعل الكيميائى

- من المعلوم أن التفاعلات البطيئة تحتاج إلى تسخين لكى تسير بمعدل أسرع وعند إحداث هذه التفاعلات فى الصناعة، تكون تكلفة الطاقة اللازمة للتسخين عالية جدًا، وهو ما يؤدى إلى رفع أسعار المنتجات، وهنا يبرز دور الكيمياء فى الصناعة فى البحث عن أفضل السبل لزيادة الإنتاج وتحسينه بأقل التكاليف.
- وقد وجد أن معظم التفاعلات البطيئة يمكن إسراعها، باستعمال مواد تزيد من معدلها دون الحاجة إلى زيادة درجة الحرارة، تعرف باسم **العوامل الحفازة** وهى مواد يلزم منها القليل لتغيير معدل التفاعل الكيميائى، دون أن تتغير أو تغير من موضع الاتزان.

ملحوظة

العامل الحفاز :

- يقلل من طاقة تنشيط التفاعل (E_a).
- لا يؤثر فى قيمة إنثالبى التفاعل (ΔH).

وقد تكون العوامل الحفازة فى صورة :

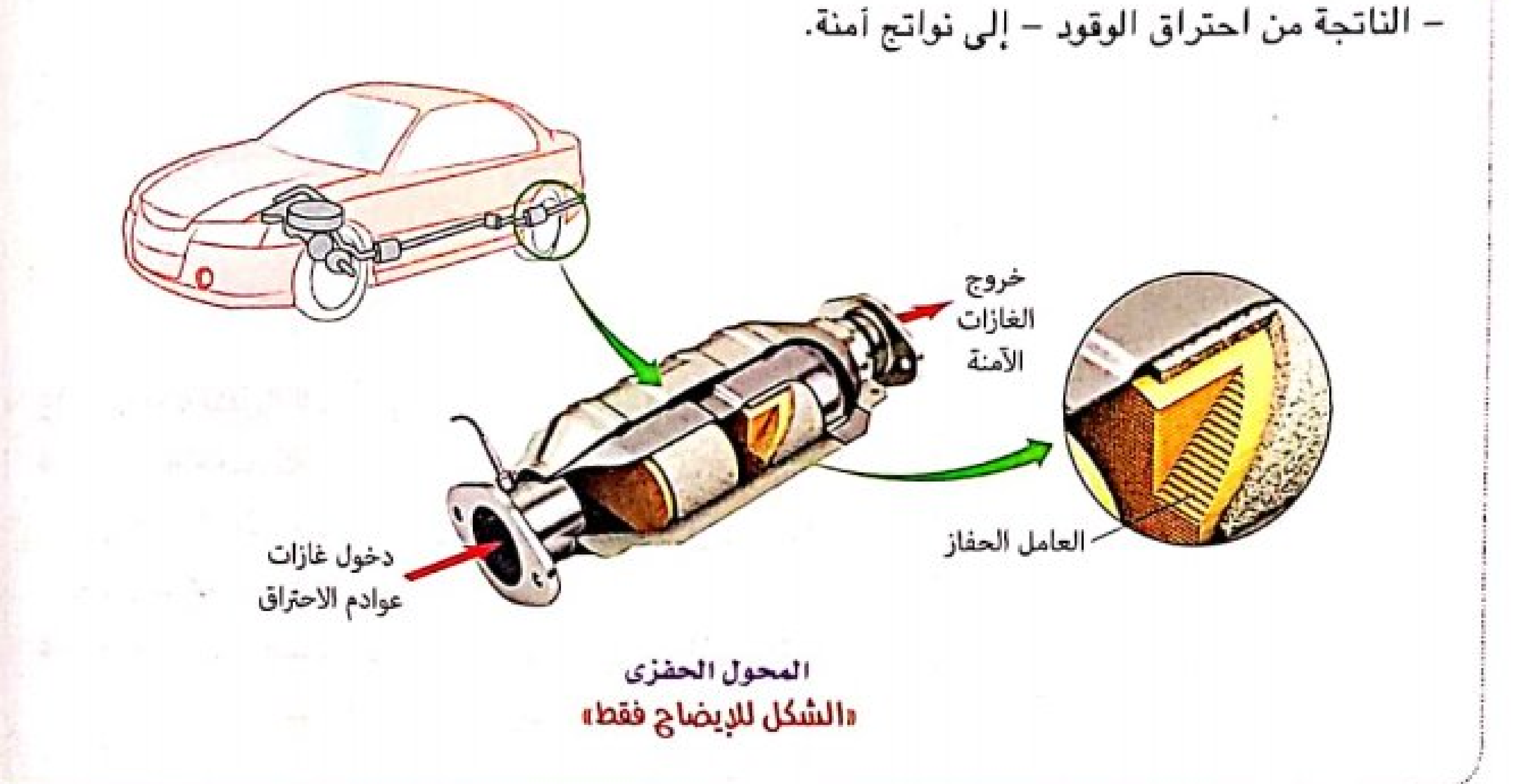
- عناصر فلزية.
- أكاسيد أو مركبات لعناصر فلزية.

- **استخدامات العوامل الحفازة :**

١. تستخدم فى أكثر من 90% من العمليات الصناعية، **مثل** صناعة الأسمدة والبتروكيماويات والأغذية.

٢. تعمل **الإنزيمات** كعوامل حفازة للعديد من العمليات البيولوجية والصناعية،
وهى عبارة عن جزيئات من البروتين تتكون فى الخلايا الحية.

٣. تستخدم فى **المحولات الحفزية** الموجودة بشكمانات السيارات، لتحويل الغازات الملوثة للجو – الناتجة من احتراق الوقود – إلى نواتج آمنة.



المحول الحفزى
«الشكل للإيضاح فقط»

٥ تأثير الضوء على معدل التفاعل الكيميائى

- **تتأثر بعض العمليات الكيميائية بالضوء، ومن أمثلتها :**

عملية البناء الضوئى

حيث تقوم مادة **الكلوروفيل** الموجودة فى الأجزاء الخضراء للنباتات بامتصاص الضوء وتكوين الكربوهيدرات فى وجود غاز ثانى أكسيد الكربون و الماء.

عملية التصوير الضوئى

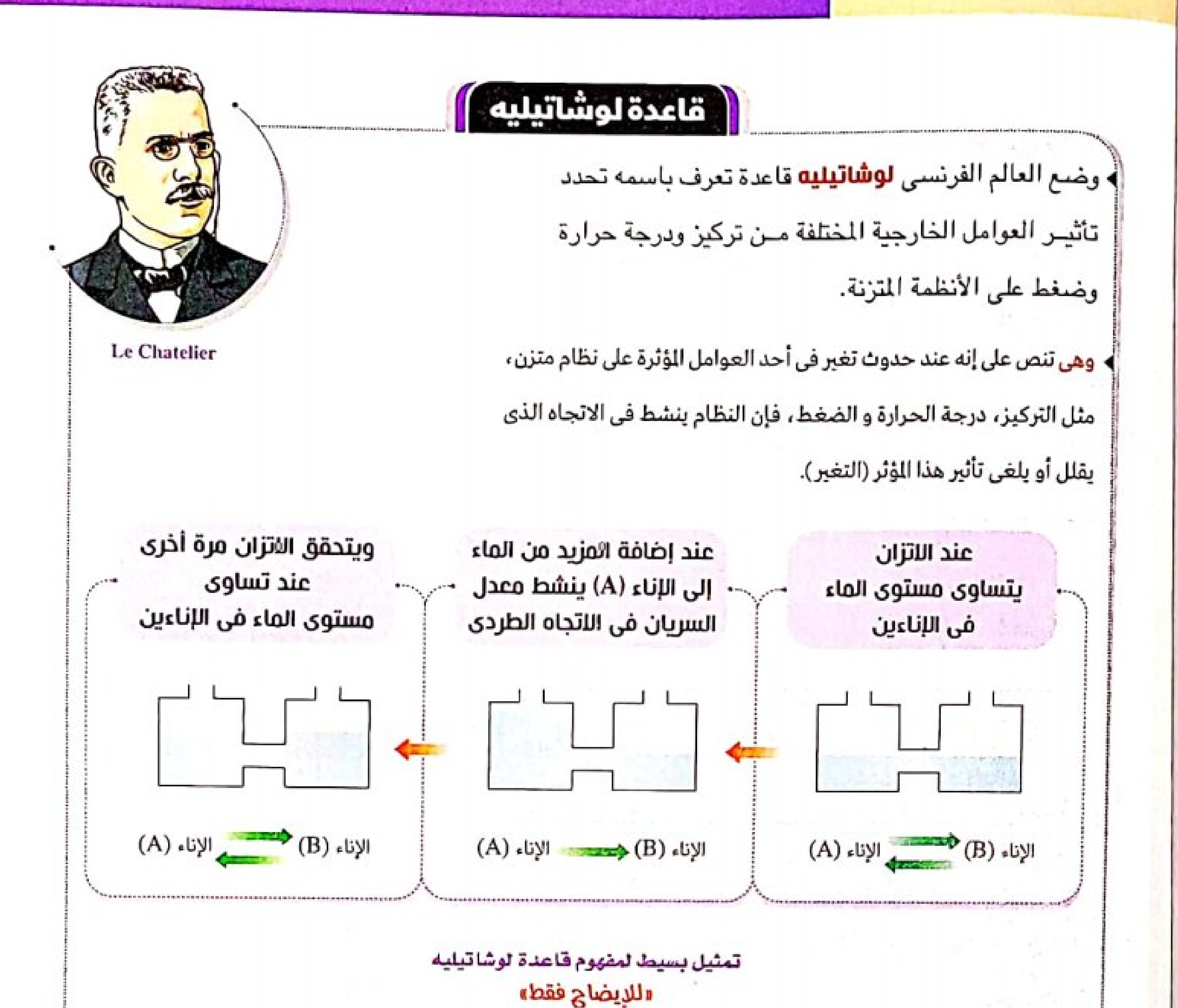
تحتوى أفلام التصوير على بروميد الفضة AgBr – فى مادة چيلاتينية – وعند سقوط الضوء على الفيلم، **فإن :**

- **أيون البروميد يفقد** إلكترون **(يتأكسد)** متحولًا إلى بروم متعادل **يُمتص** فى الطبقة الچيلاتينية.
- **أيون الفضة الموجب يكتسب** الإلكترون المفقود من أيون البروميد **(يُختزل)**، متحولًا إلى ذرات فضة **تترسب** على الفيلم.

$$Ag^{+}_{(aq)} + e^{-} \longrightarrow Ag^{0}_{(s)}$$

وكلما زادت شدة الضوء الساقط على الفيلم كلما ازدادت كمية الفضة المتكونة عليه.

قاعدة لوشاتيليه



- وضع العالم الفرنسى **لوشاتيليه** قاعدة تعرف باسمه تحدد تأثير العوامل الخارجية المختلفة من تركيز ودرجة حرارة وضغط على الأنظمة المتزنة.
- **وهى** تنص على إنه عند حدوث تغير فى أحد العوامل المؤثرة على نظام متزن، مثل التركيز، درجة الحرارة و الضغط، فإن النظام ينشط فى الاتجاه الذى يقلل أو يلغى تأثير هذا المؤثر (التغير).

تمثيل بسيط لمفهوم قاعدة لوشاتيليه
«للإيضاح فقط»

العوامل المؤثرة على اتزان التفاعلات الكيميائية الانعكاسية

العوامل المؤثرة على الاتزان الكيميائى للتفاعلات الانعكاسية

- أولًا: التركيز
- ثانيًا: درجة الحرارة
- ثالثًا: الضغط

أولًا تأثير تغير التركيز على اتزان التفاعلات الكيميائية الانعكاسية

◂ يوضح الجدول الآتي تأثير تغير التركيز على اتزان التفاعل الانعكاسي التالي في ضوء قاعدة لوشاتيليه :

$$CO_{(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons CH_{4(g)} + H_2O_{(v)}$$

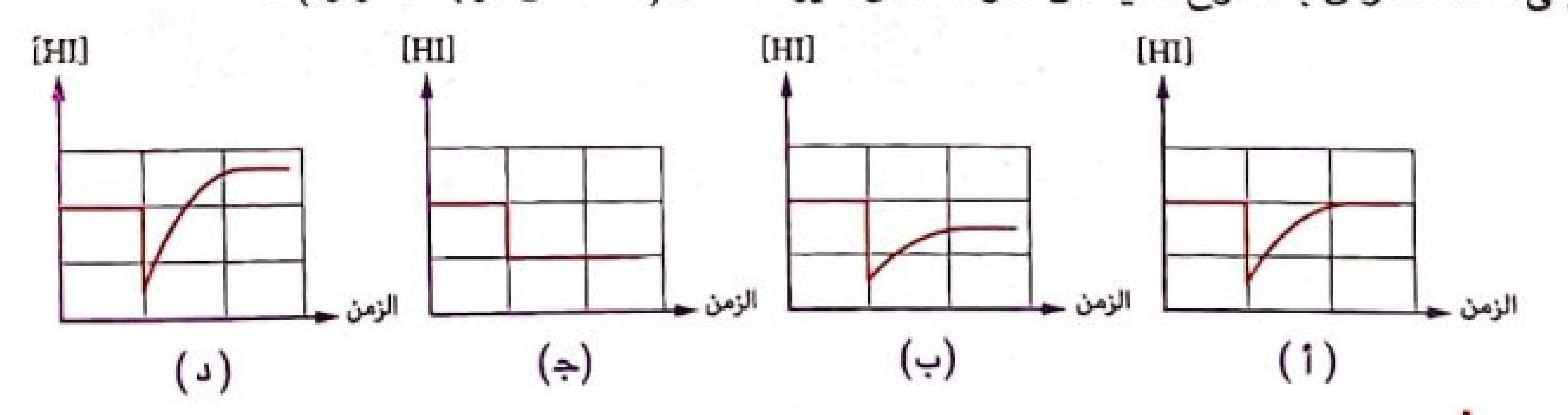
التغير الحادث	التطبيق	الاتجاه الذي ينشط فيه التفاعل
زيادة تركيز أحد المتفاعلات $[CO]$ أو $[H_2]$	إضافة $CO_{(g)}$ → $CO_{(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons CH_{4(g)} + H_2O_{(v)}$	الاتجاه الطردي
نقص تركيز أحد المتفاعلات $[CO]$ أو $[H_2]$	$CO_{(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons CH_{4(g)} + H_2O_{(v)}$ ← نزع $CO_{(g)}$	الاتجاه العكسي
زيادة تركيز أحد النواتج $[CH_4]$ أو $[H_2O]$	$CO_{(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons CH_{4(g)} + H_2O_{(v)}$ ← إضافة $H_2O_{(v)}$	الاتجاه العكسي
نقص تركيز أحد النواتج $[CH_4]$ أو $[H_2O]$	$CO_{(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons CH_{4(g)} + H_2O_{(v)}$ → نزع $H_2O_{(v)}$	الاتجاه الطردي

مثال

اختر الإجابة الصحيحة، مع التعليل :

أيًا من الأشكال البيانية الآتية تعبر عن عودة النظام : $H_{2(g)} + I_{2(v)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$

إلى حالة الاتزان بعد نزع كمية من غاز HI من حيز التفاعل (عند نفس درجة الحرارة) ؟



الحل

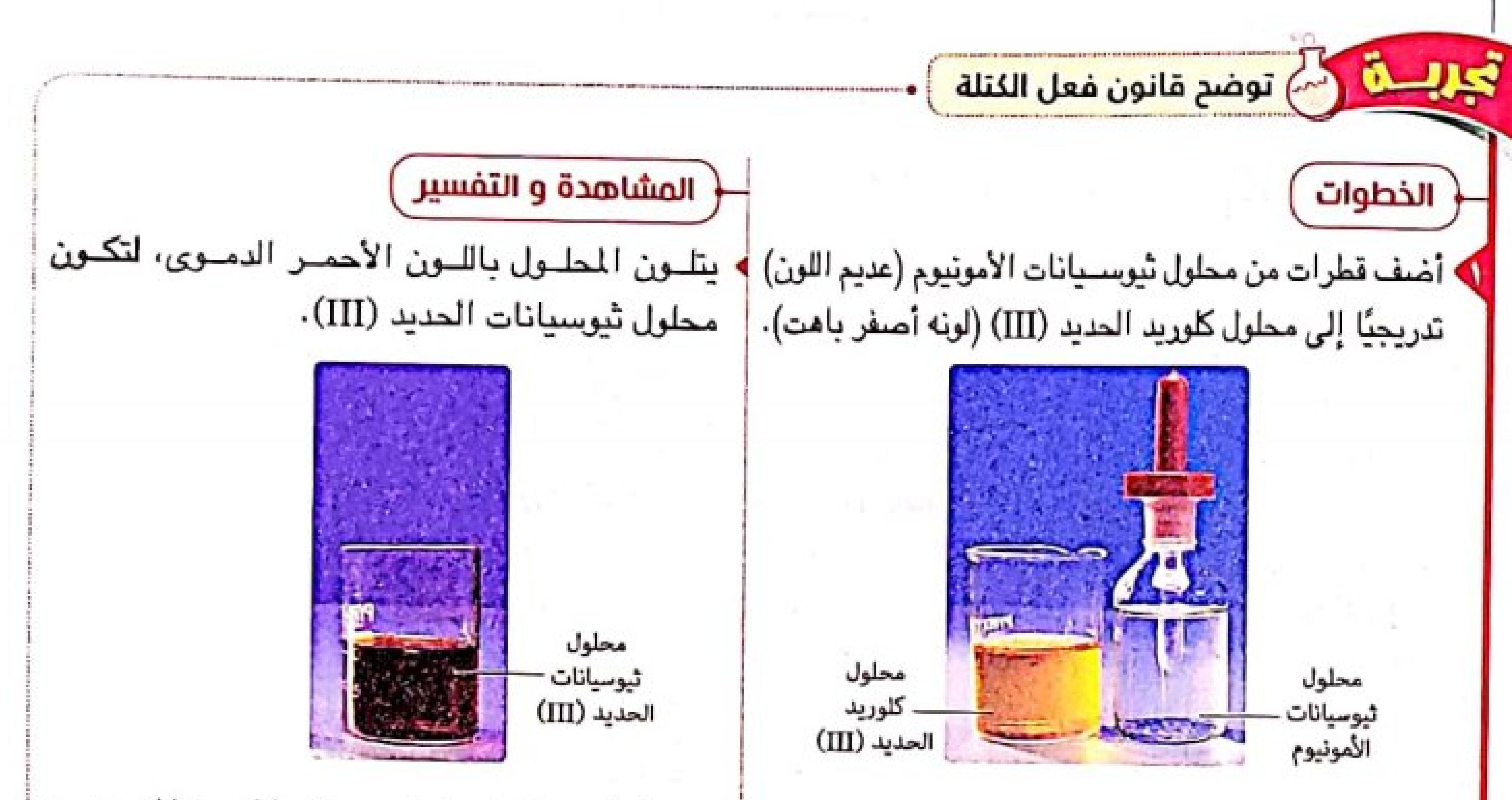
الشكل (ب) / لأن نزع كمية من HI يقلل من تركيزه، وهو ما يؤدي إلى زيادة معدل التفاعل في الاتجاه الطردي، أي يزداد تركيزه تدريجيًا حتى يصل إلى حالة الاتزان ولكن بتركيز أقل من التركيز الابتدائي.

قانون فعل الكتلة

◂ وضع العالمان النرويجيان **جولدبرج و فاج** قانون فعل الكتلة الذي يعبر عن العلاقة بين سرعة التفاعل الكيميائي وتركيز مواد التفاعل، وهو ينص على إنه عند ثبوت درجة الحرارة تتناسب سرعة التفاعل الكيميائي تناسبًا طرديًا مع حاصل ضرب التركيزات الجزيئية لمواد التفاعل (كل مرفوع لأس يساوي عدد مولات الجزيئات أو الأيونات في معادلة التفاعل الموزونة).

تجربة توضح قانون فعل الكتلة

الخطوات	المشاهدة و التفسير
١ أضف قطرات من محلول ثيوسيانات الأمونيوم (عديم اللون) تدريجيًا إلى محلول كلوريد الحديد (III) (لونه أصفر باهت).	◂ يتلون المحلول باللون الأحمر الدموي، **لتكون** محلول ثيوسيانات الحديد (III).



الخطوات	المشاهدة و التفسير
٢ أضف إلى خليط التفاعل السابق المزيد من محلول كلوريد الحديد (III).	◂ يزداد لون المحلول احمرارًا، **لتكون** المزيد من محلول ثيوسيانات الحديد (III).
٣ أضف إلى خليط التفاعل السابق قطرات من محلول كلوريد الأمونيوم «عديم اللون».	◂ يتحول اللون تدريجيًا حتى يصبح أصفر باهت مرة أخرى، **لتكون** محلول كلوريد الحديد (III).

الاستنتاج

◂ يعبر عن التفاعل الانعكاسي الحادث بالمعادلة الكيميائية التالية :

$$FeCl_{3(aq)} + 3NH_4SCN_{(aq)} \rightleftharpoons Fe(SCN)_{3(aq)} + 3NH_4Cl_{(aq)}$$

$FeCl_3$	NH_4SCN	$Fe(SCN)_3$	NH_4Cl
كلوريد الحديد (III) (أصفر باهت)	ثيوسيانات الأمونيوم (عديم اللون)	ثيوسيانات الحديد (III) (أحمر دموي)	كلوريد الأمونيوم (عديم اللون)

◂ طبقًا لقاعدة لوشاتيليه... فإنه عند زيادة تركيز :

- محلول كلوريد الحديد (III) $FeCl_3$ ينشط التفاعل في اتجاه تكوين محلول ثيوسيانات الحديد (III) $Fe(SCN)_3$ (أي يزداد معدل التفاعل الطردي).
- محلول كلوريد الأمونيوم (NH_4Cl) ينشط التفاعل في اتجاه تكوين محلول كلوريد الحديد (III) $FeCl_3$ (أي يزداد معدل التفاعل العكسي).

تطبيق قانون فعل الكتلة على تفاعل انعكاسى

◂ عند تطبيق قانون فعل الكتلة على التفاعل الانعكاسى التالى :

$$FeCl_{3(aq)} + 3NH_4SCN_{(aq)} \underset{\text{عكسى}}{\overset{\text{طردى}}{\rightleftharpoons}} Fe(SCN)_{3(aq)} + 3NH_4Cl_{(aq)}$$

يعبر عن معدل التفاعل الطردى (r_1) للتفاعل السابق، كالتالى :

$$FeCl_{3(aq)} + 3NH_4SCN_{(aq)} \xrightarrow{r_1} Fe(SCN)_{3(aq)} + 3NH_4Cl_{(aq)}$$

(لا يكتب المعامل 1)

$$r_1 \propto [FeCl_3][NH_4SCN]^3$$

$$r_1 = K_1 [FeCl_3][NH_4SCN]^3$$

- r_1 : معدل التفاعل الطردى
- K_1 : ثابت معدل التفاعل الطردى
- $[FeCl_3]$: تركيز محلول $FeCl_3$ مرفوعًا للأس 1 (عدد مولاته فى المعادلة الموزونة)
- $[NH_4SCN]^3$: تركيز محلول NH_4SCN مرفوعًا للأس 3 (عدد مولاته فى المعادلة الموزونة)

ويعبر عن معدل التفاعل العكسى (r_2) لنفس التفاعل، كالتالى :

$$FeCl_{3(aq)} + 3NH_4SCN_{(aq)} \xleftarrow{r_2} Fe(SCN)_{3(aq)} + 3NH_4Cl_{(aq)}$$

$$r_2 \propto [Fe(SCN)_3][NH_4Cl]^3$$

$$r_2 = K_2 [Fe(SCN)_3][NH_4Cl]^3$$

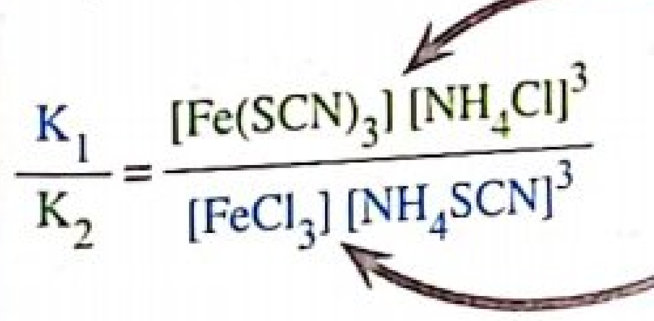
- r_2 : معدل التفاعل العكسى
- K_2 : ثابت معدل التفاعل العكسى
- $[Fe(SCN)_3]$: تركيز محلول $Fe(SCN)_3$ مرفوعًا للأس 1 (عدد مولاته فى المعادلة الموزونة)
- $[NH_4Cl]^3$: تركيز محلول NH_4Cl مرفوعًا للأس 3 (عدد مولاته فى المعادلة الموزونة)

◂ وعند حدوث الاتزان الكيميائى يكون معدل التفاعل الطردى مساوى لمعدل التفاعل العكسى

$$r_1 = r_2$$

$$K_1[FeCl_3][NH_4SCN]^3 = K_2[Fe(SCN)_3][NH_4Cl]^3$$

ومنها :



$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[Fe(SCN)_3][NH_4Cl]^3}{[FeCl_3][NH_4SCN]^3}$$

- البسط: حاصل ضرب التركيزات الجزيئية للمواد الناتجة (كل مرفوع لأس يساوى عدد مولاته من معادلة التفاعل الموزونة)
- المقام: حاصل ضرب التركيزات الجزيئية للمواد المتفاعلة (كل مرفوع لأس يساوى عدد مولاته من معادلة التفاعل الموزونة)

◂ $\left(\frac{K_1}{K_2}\right)$ عبارة عن مقدار ثابت.

ويعرف خارج قسمة ثابت معدل التفاعل الطردى K_1 على ثابت معدل التفاعل العكسى K_2 معبرًا عنهما بالتركيزات الجزيئية للمواد المتفاعلة والمواد الناتجة من التفاعل الانعكاسى **بثابت الاتزان K_c**

$$K_c = \frac{[Fe(SCN)_3][NH_4Cl]^3}{[FeCl_3][NH_4SCN]^3}$$

خطوات التعبير عن ثابت الاتزان K_c للتفاعلات الانعكاسية المتزنة

◂ **نفترض تفاعل انعكاسى متزن يُعبر عنه بالمعادلة الموزونة المقابلة :** $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

◂ **حيث تمثل الأحرف :**
- D ، C ، B ، A **الرموز** أو **الصيغ الكيميائية** للمواد المتفاعلة والناتجة.
- d ، c ، b ، a **عدد مولات** (معاملات) المواد المتفاعلة والناتجة من معادلة التفاعل.

◂ **لحساب K_c لهذا التفاعل، نتبع الخطوات التالية :**

الخطـــــوات	التطبيـــق
(١) تُكتب التركيزات الجزيئية للمواد الناتجة من التفاعل فى البسط.	$K_c = \frac{[C][D]}{}$
(٢) يرفع التركيز الجزيئى لكل مادة من المواد الناتجة لأس يساوى عدد مولاتها (معاملاتها) من معادلة التفاعل.	$K_c = \frac{[C]^c[D]^d}{}$
(٣) تُكتب التركيزات الجزيئية للمواد المتفاعلة فى المقام.	$K_c = \frac{[C]^c[D]^d}{[A][B]}$
(٤) يرفع التركيز الجزيئى لكل مادة من المواد المتفاعلة لأس يساوى عدد مولاتها (معاملاتها) من معادلة التفاعل.	$K_c = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$

تطبيق الجدول التالى يوضح معادلة حساب ثابت الاتزان K_c لبعض التفاعلات الانعكاسية :

	المعادلة الموزونة	معادلة ثابت الاتزان K_c
1	$A \rightleftharpoons B$	$K_c = \frac{[B]}{[A]}$
2	$2A \rightleftharpoons B$	$K_c = \frac{[B]}{[A]^2}$
3	$A + B \rightleftharpoons C$	$K_c = \frac{[C]}{[A][B]}$
4	$C \rightleftharpoons A + B$	$K_c = \frac{[A][B]}{[C]}$
5	$A_2 + B_2 \rightleftharpoons 2AB$	$K_c = \frac{[AB]^2}{[A_2][B_2]}$

ملحوظات هامة

١ لا يكتب المعامل 1 فى معادلة ثابت الاتزان عند كتابة اس تركيز المتفاعلات أو النواتج من معادلة التفاعل.

تطبيق • معادلة ثابت الاتزان K_c لتفاعل انحلال خامس أكسيد النيتروجين.

$$2N_2O_{5(g)} \rightleftharpoons 4NO_{2(g)} + O_{2(g)}$$

لا يكتب المعامل 1

$$K_c = \frac{[NO_2]^4\,[O_2]}{[N_2O_5]^2}$$

٢ لا يكتب تركيز الماء السائل النقى – كمذيب – والمواد الصلبة أو الرواسب فى معادلة ثابت الاتزان، لأن تركيزها يظل ثابتًا مهما اختلفت كميتها.

تطبيق • ثابت اتزان تفاعل تحول بيكربونات الكالسيوم إلى كربونات الكالسيوم بالحرارة فى إناء مغلق :

$$Ca(HCO_3)_{2(aq)} \rightleftharpoons CaCO_{3(s)} + CO_{2(g)} + H_2O_{(l)}$$

لا يكتب تركيز كربونات الكالسيوم، لأنها مادة صلبة مترسبة تركيزها يظل ثابتًا مهما تغيرت كميتها

لا يكتب تركيز الماء السائل النقى، لأن تركيزه يظل ثابتًا مهما تغيرت كميته

$$K_c = \frac{[CaCO_3]\,[CO_2]\,[H_2O]}{[Ca(HCO_3)_2]}$$

$$\therefore K_c = \frac{[CO_2]}{[Ca(HCO_3)_2]}$$

٣ لا تتغير القيمة العددية لثابت الاتزان K_c للتفاعل الواحد بتغير تركيز المواد المتفاعلة والمواد الناتجة عند نفس درجة الحرارة.

تطبيق • قيمة ثابت الاتزان لعدة تجارب للتفاعل :

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)} \quad \text{at } 500°C$$

التجربة	تركيز المتفاعلات و النواتج عند الاتزان			مقدار ثابت الاتزان $K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$
	$[N_2]$	$[H_2]$	$[NH_3]$	
1	0.921 M	0.763 M	0.157 M	$\frac{(0.157)^2}{0.921 \times (0.763)^3} = 0.0602$
2	0.399 M	1.197 M	0.203 M	$\frac{(0.203)^2}{0.399 \times (1.197)^3} = 0.0602$
3	2.59 M	2.77 M	1.82 M	$\frac{(1.82)^2}{2.59 \times (2.77)^3} = 0.0602$

«الجدول للإيضاح فقط»

٤ تغير قيمة K_c للتفاعل المتزن الواحد بتغير درجة حرارة التفاعل.

تطبيق

أ تنخفض قيمة K_c برفع درجة حرارة تفاعل متزن طارد للحرارة

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)} + Heat \quad \Delta H = (-)$$

درجة الحرارة (K)	K_c
298	2.69×10^8
400	3.94×10^4
500	1.72×10^2

انخفاض قيمة K_c لتفاعل متزن طارد للحرارة برفع درجة الحرارة

ب ترتفع قيمة K_c برفع درجة حرارة تفاعل متزن ماص للحرارة

$$N_{2(g)} + O_{2(g)} + Heat \rightleftharpoons 2NO_{(g)} \quad \Delta H = (+)$$

درجة الحرارة (K)	K_c
298	4.5×10^{-31}
900	6.7×10^{-10}
2300	1.7×10^{-3}

ارتفاع قيمة K_c لتفاعل متزن ماص للحرارة برفع درجة الحرارة

«الجدولين للإيضاح فقط»

مثال ١

اكتب معادلة ثابت الاتزان K_c للتفاعلات المتزنة التالية :

(1) $2H_2O_{(v)} \rightleftharpoons 2H_{2(g)} + O_{2(g)}$

(2) $NH_{3(l)} \rightleftharpoons NH_{3(g)}$

(3) $3I_{2(s)} + 3H_2O_{(l)} \rightleftharpoons 5I^-_{(aq)} + IO^-_{3(aq)} + 6H^+_{(aq)}$

الحل

(1) $K_c = \frac{[H_2]^2\,[O_2]}{[H_2O]^2}$

(2) $K_c = [NH_3]$

لا يكتب تركيز النشادر المسال فى معادلة ثابت الاتزان K_c

(3) $K_c = [I^-]^5\,[IO_3^-]\,[H^+]^6$

مثال ٢

احسب تركيز غاز N_2O_4 فى التفاعل المتزن :

$$N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)} \quad K_c = 4.81 \times 10^{-5}$$

علمًا بأن تركيز غاز NO_2 عند الاتزان يساوى 0.0032 M

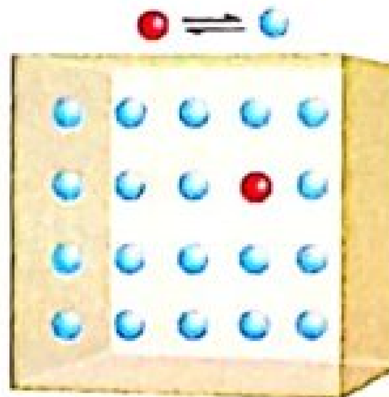
الحل

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

$$\therefore [N_2O_4] = \frac{[0.0032]^2}{4.81 \times 10^{-5}} = \mathbf{0.213\ M}$$

دلالات ثابت الاتزان K_c

① القيم الكبيرة لثابت الاتزان ($K_c > 1$)



$K_c = \frac{19}{1} = 19$

② القيم الصغيرة لثابت الاتزان ($K_c < 1$)

$K_c = \frac{1}{19} = 0.053$

تعنى أن

التفاعل الطردى هو السائد (أى أن التفاعل يسير بشكل جيد نحو تكوين النواتج)، **لأن** حاصل ضرب تركيز النواتج (فى البسط) يكون أكبر من حاصل ضرب تركيز المتفاعلات (فى المقام) وكل مرفوع لأس يساوى عدد مولاته فى المعادلة الموزونة

التفاعل العكسى هو السائد (أى أن التفاعل يسير بشكل جيد نحو تكوين المتفاعلات)، **لأن** حاصل ضرب تركيز النواتج (فى البسط) يكون أقل من حاصل ضرب تركيز المتفاعلات (فى المقام) وكل مرفوع لأس يساوى عدد مولاته فى المعادلة الموزونة

مثال

$H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons 2HCl_{(g)}$

$K_c = 4.4 \times 10^{32}$

يصعب انحلال كلوريد الهيدروجين إلى عنصريه تبعًا للمعادلة السابقة، **لأن** قيمة ثابت الاتزان كبيرة ($K_c > 1$) مما يدل على أن التفاعل الطردى هو السائد

$AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$

$K_c = 1.7 \times 10^{-10}$

يصعب ذوبان كلوريد الفضة فى الماء تبعًا للمعادلة السابقة، **لأن** قيمة ثابت الاتزان صغيرة ($K_c < 1$) مما يدل على أن التفاعل العكسى هو السائد

مثال ①

فى التفاعل المتزن المقابل : $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$

(١) احسب ثابت الاتزان K_c للتفاعل، علمًا بأنه عند الاتزان يكون تركيز كلًا من اليود والهيدروجين 0.221 M وتركيز يوديد الهيدروجين 1.563 M

(٢) هل ينشط التفاعل فى الاتجاه الطردى أم العكسى ؟ مع التعليل.

الحل

(١) $K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2]\,[I_2]} = \frac{(1.563)^2}{0.221 \times 0.221} = \mathbf{50}$

(٢) ينشط التفاعل فى الاتجاه **الطردى** / لأن ($K_c > 1$).

ملحوظة

يُعبر عن اتزان التفاعل الانعكاسى $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$ **بالشكلين البيانيين التاليين :**

التركيز
موضع الاتزان
[HI]
2
1
$\frac{[H_2]}{[I_2]}$
الزمن

العلاقة البيانية
(تركيز - زمن) للتفاعل الطردى

معدل التفاعل
موضع الاتزان
التفاعل الطردى
التفاعل العكسى
الزمن

العلاقة البيانية
(معدل التفاعل - زمن)

مثال ②

فى التفاعل : $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$ $\qquad K_c = 55.16$ at 425°C

إذا كان تركيز (H_2) 1×10^{-3} M و تركيز (I_2) 1.5×10^{-3} M و تركيز (HI) 5×10^{-3} M ،

هل يكون التفاعل فى حالة اتزان أم لا ؟ مع التعليل.

الحل

K_c النظرية $= \frac{[HI]^2}{[H_2]\,[I_2]} = \frac{(5 \times 10^{-3})^2}{(1 \times 10^{-3}) \times (1.5 \times 10^{-3})} = \mathbf{16.67}$

∴ التفاعل **ليس فى حالة اتزان** / **لأن** قيمة K_c النظرية (16.67) **لا تساوى** قيمة K_c الفعلية للتفاعل (55.16).

مثال ③

عند نقطة اتزان التفاعل : $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$

كان حجم الخليط 1 L ويحتوى على 0.3 mol من غاز النيتروجين و 0.2 mol من غاز الهيدروچين و 0.6 mol من غاز النشادر، **احسب ثابت الاتزان لهذا التفاعل.**

الحل

التركيز (M) = $\frac{\text{عدد المولات (mol)}}{\text{الحجم (L)}}$

∵ حجم الخليط = 1 L

∴ تركيز الغازات = عدد مولاتها

$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2]\,[H_2]^3} = \frac{(0.6)^2}{0.3 \times (0.2)^3} = \mathbf{150}$

مثال ٤

اختر الإجابة الصحيحة، مع التعليل :

الشكل البيانى المقابل، يعبر عن تفاعل انعكاسى متزن، **ما مقدار معدل** التفاعل الطردى عند الاتزان الكيميائى ؟

(a) zero (b) 0.25 mol/min

(c) 1 mol/min (d) 3 mol/min

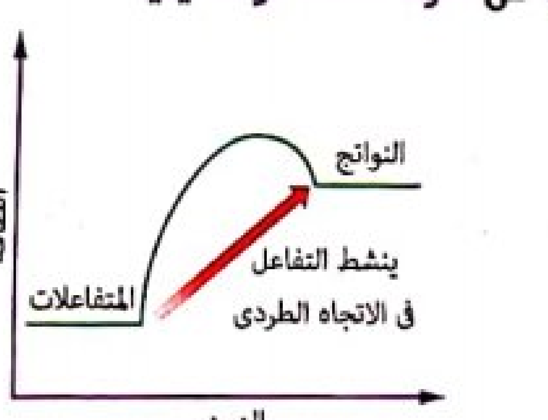
معدل التفاعل (mol/min)
الزمن (min)

الحل

الاختيار (c) / لأنه عند اتزان تفاعل انعكاسى يكون معدل التفاعل الطردى مساويًا لمعدل التفاعل العكسى.

ثانيا تأثير تغير درجة الحرارة على اتزان التفاعلات الكيميائية الانعكاسية

توضح الأشكال البيانية و الجدول التاليين تأثير تغير درجة الحرارة على اتزان التفاعلات الانعكاسية فى ضوء قاعدة لوشاتيليه :



أثر رفع درجة حرارة تفاعل انعكاسى متزن ماص للحرارة

المتفاعلات
الطاقة
ينشط التفاعل فى الاتجاه العكسى
النواتج
الزمن

أثر رفع درجة حرارة تفاعل انعكاسى متزن طارد للحرارة

التغير الحادث فى درجة الحرارة	نوع التفاعل الحادث حراريًا	التطبيق	الاتجاه الذى ينشط فيه التفاعل	التغير الحادث فى قيمة K_c
رفع درجة الحرارة	تفاعل طارد للحرارة	$CO_{(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons CH_{4(g)} + H_2O_{(v)} + Heat$ (Heat رفع)	الاتجاه العكسى	تقل
	تفاعل ماص للحرارة	$Heat + N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$ (Heat رفع)	الاتجاه الطردى	تزداد
خفض درجة الحرارة	تفاعل طارد للحرارة	$CO_{(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons CH_{4(g)} + H_2O_{(v)} + Heat$ (Heat خفض)	الاتجاه الطردى	تزداد
	تفاعل ماص للحرارة	$Heat + N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$ (Heat خفض)	الاتجاه العكسى	تقل

تجربة توضح تأثير درجة الحرارة على معدل تفاعل انعكاسى متزن

الخطوات

1. احضر عبوة تحتوى على غاز ثانى أكسيد النيتروجين NO_2 ذو اللون البنى المحمر.
2. ضع العبوة فى مخلوط مبرد ... **ماذا تلاحظ ؟**
3. اخرج العبوة من المخلوط المبرد، واتركها حتى تعود لدرجة حرارة الغرفة (25°C) ... **ماذا تلاحظ ؟**
4. ضع العبوة فى إناء به ماء ساخن ... **ماذا تلاحظ ؟**

الملاحظة

* تخف درجة اللون تدريجيًا، كلما انخفضت درجة الحرارة، حتى يزول اللون البنى المحمر.
* يبدأ اللون البنى المحمر فى الظهور، ولا يلبث أن يعود إلى ما كان عليه.
* تزداد درجة اللون البنى المحمر، كلما ازدادت درجة الحرارة.

الاستنتاج

يعبر عن التفاعل الانعكاسى المتزن الحادث بالمعادلة المقابلة :

$$2NO_{2(g)} \underset{heating}{\overset{cooling}{\rightleftharpoons}} N_2O_{4(g)} + Heat$$

ثانى أكسيد النيتروجين (بنى محمر) — رابع أكسيد النيتروجين (عديم اللون)

طبقًا لقاعدة لوشاتيليه، فإن :

- **خفض درجة حرارة** تفاعل متزن طارد للحرارة، يؤدى إلى نشاط التفاعل بشكل جيد فى **الاتجاه الطردى** اتجاه تكوين غاز N_2O_4 عديم اللون.
- **رفع درجة حرارة** تفاعل متزن طارد للحرارة، يؤدى إلى نشاط التفاعل بشكل جيد فى **الاتجاه العكسى** اتجاه تكوين غاز NO_2 البنى المحمر.
- **ويعبر عن اتزان التفاعل الانعكاسى :** $2NO_{2(g)} \rightleftharpoons N_2O_{4(g)}$ **بالشكلين البيانيين التاليين :**

التركيز — N_2O_4 — NO_2 — حالة الاتزان — الزمن

العلاقة البيانية (تركيز - زمن)

معدل التفاعل — معدل التفاعل الطردى — معدل التفاعل العكسى — حالة الاتزان — الزمن

العلاقة البيانية (معدل التفاعل - زمن)

مثال ١

فى التفاعل المتزن التالى :

$$4HCl_{(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2H_2O_{(v)} + 2Cl_{2(g)} + 113\ kJ$$

عديم اللون — عديم اللون — عديم اللون — أصفر مخضر

ما أثر كل مما يأتى على لون خليط التفاعل وعلى مقدار ثابت اتزان التفاعل :

(١) زيادة تركيز غاز الأكسجين عند نفس درجة الحرارة.

(٢) خفض درجة الحرارة.

الحل

(١) عند زيادة تركيز غاز الأكسجين، ينشط التفاعل فى **الاتجاه الطردى**، وبالتالى يتكون المزيد من غاز الكلور **فتزداد** درجة اللون الأصفر المخضر، وتظل قيمة ثابت الاتزان **ثابتة** لعدم تغير درجة الحرارة.

(٢) ∵ التفاعل طارد للحرارة.

∴ عند خفض درجة الحرارة، ينشط التفاعل فى **الاتجاه الطردى**، وبالتالى يتكون المزيد من غاز الكلور، **فتزداد** درجة اللون الأصفر المخضر، **وتزداد** قيمة ثابت الاتزان.

مثال ٢

أى هذه التفاعلات يزداد فيها معدل التفكك برفع درجة الحرارة، مع التفسير :

(1) $SO_{3(g)} \rightleftharpoons SO_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)}$ $\Delta H = (+)$

(2) $N_2H_{4(g)} \rightleftharpoons N_{2(g)} + 2H_{2(g)}$ $\Delta H = (-)$

الحل

التفاعل **(1)** / **لأنه** تفاعل ماص للحرارة ينشط فى الاتجاه الطردى (اتجاه زيادة معدل التفكك) عند رفع درجة الحرارة.

مثال ٣

للتفاعل الآتى قيمتان لثابت الاتزان عند درجتى حرارة مختلفتين :

* $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$ $K_c = 50$ at 448°C

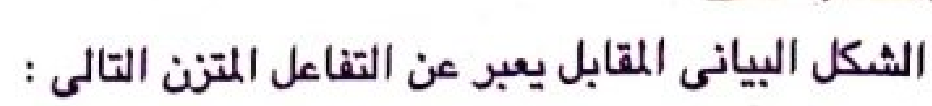
* $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$ $K_c = 67$ at 850°C

هل هذا التفاعل طارد أم ماص للحرارة ؟ مع التفسير.

الحل

التفاعل **ماص للحرارة** / **لأنه** عند رفع درجة حرارة التفاعل المتزن ينشط التفاعل فى الاتجاه الطردى وهو ما يستدل عليه من زيادة قيمة K_c

مثال ٤



الشكل البيانى المقابل يعبر عن التفاعل المتزن التالى :

$$N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)} \quad \Delta H = +59\ kJ$$

(١) احسب قيمة K_c للتفاعل عند :

(أ) الزمن t_1 (ب) الزمن t_3

(٢) ما المؤثر الخارجى الذى أثر على التفاعل المتزن عند الزمن t_2 ؟ مع تفسير إجابتك.

الحل

(١) (أ) $K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{(0.65)^2}{0.6} = \mathbf{0.7}$

(ب) $K_c = \frac{(0.63)^2}{0.61} = \mathbf{0.65}$

(٢) **خفض درجة الحرارة** / **لأنه** عند خفض درجة حرارة التفاعل الماص للحرارة ينشط التفاعل فى الاتجاه العكسى (اتجاه انخفاض $[NO_2]$ وزيادة $[N_2O_4]$) أو لانخفاض قيمة K_c للتفاعل الماص للحرارة.

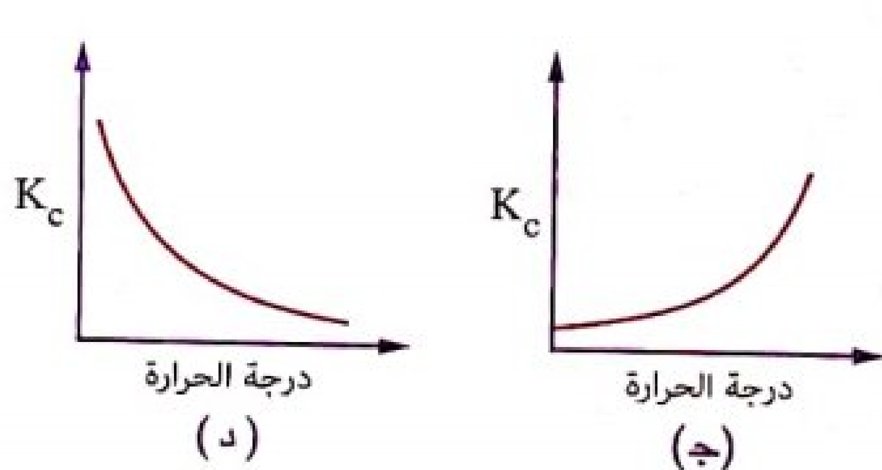
مثال ٥

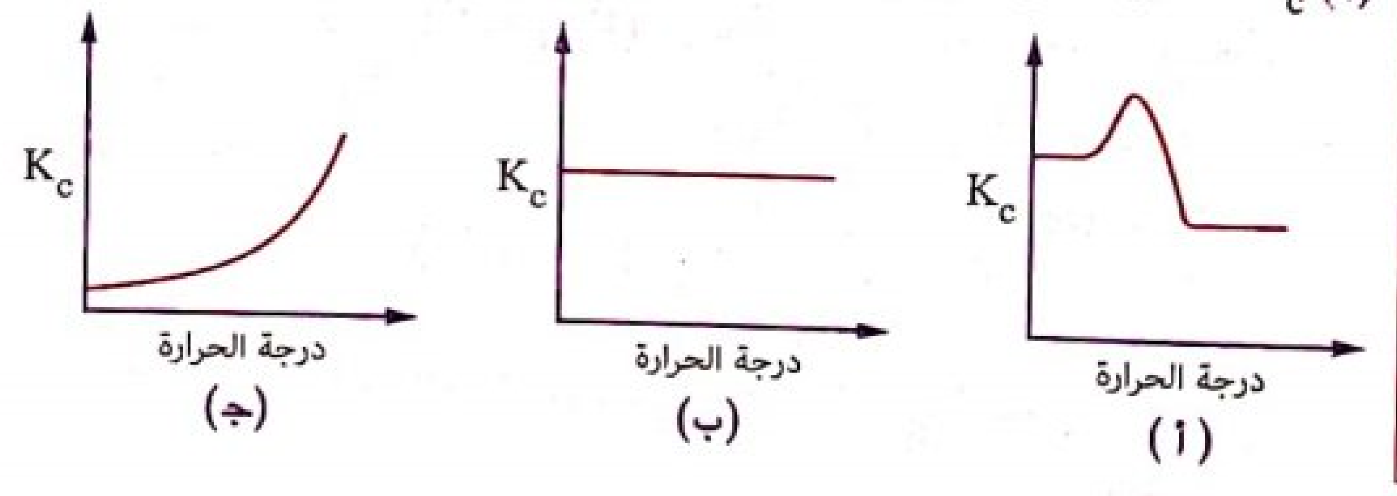
اختر الإجابة الصحيحة، مع التعليل :

أيًا من الأشكال البيانية الآتية تعبر عن العلاقة بين :

(١) K_c لتفاعل طارد للحرارة و درجة الحرارة.

(٢) K_c لتفاعل ماص للحرارة و درجة الحرارة.





(د) (جـ) (ب) (أ)

الحل

(١) الشكل (د) / **لأنه** عند رفع درجة حرارة تفاعل طارد للحرارة، ينشط التفاعل فى الاتجاه العكسى وهو ما يؤدى إلى خفض قيمة K_c (لنقص تركيز النواتج وزيادة تركيز المتفاعلات).

(٢) الشكل (جـ) / **لأنه** عند رفع درجة حرارة تفاعل ماص للحرارة، ينشط التفاعل فى الاتجاه الطردى وهو ما يؤدى إلى زيادة قيمة K_c (لزيادة تركيز النواتج ونقص تركيز المتفاعلات).

ثالثاً تأثير تغير الضغط على اتزان التفاعلات الكيميائية الانعكاسية

عندما تكون المواد المتفاعلة والمواد الناتجة من التفاعلات المتزنة فى الحالة **الغازية**، يكون من السهل قياس **ضغوطها الجزئية** عن قياس تركيزاتها الجزيئية، لذا يُفضل التعبير عن ثابت اتزان التفاعلات الغازية بدلالة الثابت K_p (باستخدام قيم الضغوط الجزئية للمتفاعلات و النواتج الغازية)، بدلًا من الثابت K_c (باستخدام قيم التركيزات الجزيئية للمتفاعلات و النواتج).

للإيضاح فقط

التفاعلات المتجانسة هى التى تكون المواد المتفاعلة فيها والناتجة عنها لها نفس الحالة الفيزيائية :

$$H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \longrightarrow 2HCl_{(g)}$$

تفاعل متجانس غازى

$$aA_{(g)} + bB_{(g)} \rightleftharpoons cC_{(g)} + dD_{(g)}$$

$$K_p = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b}$$

فى التفاعلات الانعكاسية المتزنة تُوصف :
- تركيزات مواد التفاعل **بالتركيزات الجزيئية**.
- ضغوط غازات التفاعل **بالضغوط الجزئية**.

ثابت الاتزان K_p هو خارج قسمة ثابت معدل التفاعل الطردى K_1 على ثابت معدل التفاعل العكسى K_2 معبرًا عنهما بالضغوط الجزئية للمواد المتفاعلة والمواد الناتجة من التفاعل الانعكاسى.

تطبيق معادلة ثابت الاتزان K_p لتفاعل تحضير غاز النشادر من عنصريه :

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$$

$$K_p = \frac{(P_{NH_3})^2}{(P_{N_2})(P_{H_2})^3}$$

لا يكتب المعامل 1

مثال ❶

اكتب المعادلة الرمزية الموزونة للتفاعل الغازى المتجانس المعبر عنه بثابت الاتزان K_p التالى :

$$K_p = \frac{(P_{HI})^2}{(P_{H_2})(P_{I_2})}$$

الحل

$$H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$$

مثال ❷

احسب قيمة الضغط الجزئى لكل من الغازين H_2 ، Cl_2 عند اتزان التفاعل التالى :

$$2HCl_{(g)} \rightleftharpoons H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \quad K_p = 2.45 \times 10^{-7} \quad \text{at } 727^\circ C$$

إذا علمت أن الضغط الجزئى لغاز HCl عند الاتزان يساوى 7 atm

الحل

$$\because K_p = \frac{(P_{H_2})(P_{Cl_2})}{(P_{HCl})^2}$$

$$\therefore (P_{H_2})(P_{Cl_2}) = K_p \times (P_{HCl})^2 = 2.45 \times 10^{-7} \times (7)^2 = 1.2 \times 10^{-5} \text{ atm}$$

∵ عدد مولات H_2 = عدد مولات Cl_2 «من معادلة التفاعل الموزونة».

∴ يتساوى ضغطهما الجزئى فى هذا التفاعل.

$$(P_{H_2}) = (P_{Cl_2}) = \sqrt{1.2 \times 10^{-5}} = \mathbf{3.46 \times 10^{-3} \text{ atm}}$$

ملحوظات هامة

* **تتغير** قيمة ثابت الاتزان K_p للتفاعل الواحد **بتغير درجة الحرارة**، كما هو الحال بالنسبة لثابت الاتزان K_c
* قيمة K_p للتفاعل العكسى تساوى $\frac{1}{K_p}$ للتفاعل الطردى لنفس التفاعل.
* عند ثبوت درجة حرارة التفاعل الانعكاسى وحدوث تغير فى عدد مولات مواد التفاعل أو اتجاه سيره أو كلاهما معًا، فإن قيمة K_c أو K_p للتفاعل يمكن حسابها من العلاقة المقابلة :

$$K_c^{`} = (K_c)^{\pm n}$$

المطلوبة   المعطاة

حيث :
- n : المقدار المضروب فى معاملات المعادلة الأصلية لتحويلها إلى معاملات المعادلة المطلوبة.
- (+) : تدل على عدم تغيير اتجاه سير التفاعل الأصلى.
- (−) : تدل على تغيير اتجاه سير التفاعل الأصلى.

مثال

من التفاعل المقابل :

$$H_{2(g)} + Br_{2(v)} \rightleftharpoons 2HBr_{(g)} \qquad K_p = 3.5 \times 10^4 \text{ (at 1495 K)}$$

(١) هل التفاعل السائد .. تفاعل التكوين أم تفاعل التفكك لغاز HBr ؟ مع التفسير.

(٢) ما قيمة K_p للتفاعلين التاليين ؟ مع التفسير.

(أ) $\frac{1}{2}H_{2(g)} + \frac{1}{2}Br_{2(v)} \rightleftharpoons HBr_{(g)}$ (at 1495 K)

(ب) $2HBr_{(g)} \rightleftharpoons H_{2(g)} + Br_{2(v)}$ (at 1495 K)

الحـــل

(١) التفاعل السائد هو **تفاعل التكوين / لأن قيمة K_p** أكبر من الواحد الصحيح.

(٢) (أ) **المعادلة الأصلية :**

$$H_{2(g)} + Br_{2(v)} \rightleftharpoons 2HBr_{(g)} \qquad K_p = 3.5 \times 10^4$$

المعادلة المطلوبة :

$$\frac{1}{2}H_{2(g)} + \frac{1}{2}Br_{2(v)} \rightleftharpoons HBr_{(g)} \qquad K\grave{}_p = ?$$

∵ يلزم الضرب فى $\frac{1}{2}$ لتحويل معاملات المعادلة الأصلية إلى معاملات المعادلة المطلوبة.

∴ قيمة $n = \frac{1}{2}$

∵ اتجاه سير التفاعل لم يتغير.

∴ قيمة n تكون بإشارة (+)

$$\therefore K\grave{}_p = (K_p)^{+\frac{1}{2}} = (3.5 \times 10^4)^{+\frac{1}{2}}$$

$$= \sqrt{3.5 \times 10^4} = \mathbf{187.08}$$

(ب) ∵ معاملات المعادلتين – الأصلية والمطلوبة – لم تتغير.

∴ قيمة $n = 1$

∵ اتجاه سير التفاعل قد تغير.

∴ قيمة n تكون بإشارة (–)

$$\therefore K\grave{}_p = (K_p)^{-1} = (3.5 \times 10^4)^{-1}$$

$$= \frac{1}{3.5 \times 10^4} = \mathbf{2.857 \times 10^{-5}}$$



دلالات ثابت الاتزان K_p

(١) القيم الكبيرة لثابت الاتزان $(K_p > 1)$

التفاعل الطردى هو السائد،
لأن حاصل ضرب الضغوط الجزئية للنواتج (فى البسط) تكون أكبر من حاصل ضرب الضغوط الجزئية للمتفاعلات (فى المقام)

(٢) القيم الصغيرة لثابت الاتزان $(K_p < 1)$

تعلـى أن

التفاعل العكسى هو السائد،
لأن حاصل ضرب الضغوط الجزئية للنواتج (فى البسط) تكون أقل من حاصل ضرب الضغوط الجزئية للمتفاعلات (فى المقام)

مثـال

احسب قيمة ثابت الاتزان K_p للتفاعل المتزن التالى :

$$N_{2(g)} + 2O_{2(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$$

إذا علمت أنه عند الاتزان كان الضغط الجزئى لغاز N_2 (0.2 atm) ولغاز O_2 (1 atm) ولغاز NO_2 (2 atm)

ماذا تستنتج من قيمة K_p ؟

الحـــل

$$K_p = \frac{(P_{NO_2})^2}{(P_{N_2})(P_{O_2})^2} = \frac{(2)^2}{0.2 \times (1)^2} = \mathbf{20}$$

∵ قيمة K_p كبيرة $(K_p > 1)$.

∴ **التفاعل الطردى هو السائد.**

الضغط الكلى للتفاعل الغازى

هو مجموع الضغوط الجزئية للغازات المتفاعلة والناتجة من التفاعل الكيميائى عند نفس درجة الحرارة.



فى التفاعل الافتراضى الغازى الانعكاسى المتزن التالى :

$$\underset{P_A = 2\ atm}{A} + \underset{P_B = 5\ atm}{B} \rightleftharpoons \underset{P_{AB} = 7\ atm}{AB}$$

يكون الضغط الكلى للتفاعل هو مجموع الضغوط الجزئية لغازاته والمرتبطة بعدد مولات كل غاز.

∴ الضغط الكلى للتفاعل $= (P_A) + (P_B) + (P_{AB})$

$= 2 + 5 + 7 = \mathbf{14\ atm}$

مثال ❶

فى التفاعل المتزن :

$$2H_2O_{(v)} \rightleftharpoons 2H_{2(g)} + O_{2(g)} \quad \text{at } 500°C$$

إذا علمت أنه عند الاتزان يكون الضغط الجزئى لغاز H_2 $(3.66 \times 10^{-8}\ atm)$ ولغاز O_2 $(1.83 \times 10^{-8}\ atm)$ ولبخار الماء (25.35 atm)، احسب :

(١) قيمة ثابت الاتزان K_p (٢) الضغط الكلى للتفاعل.

الحل

(١)

$$K_p = \frac{(P_{H_2})^2 (P_{O_2})}{(P_{H_2O})^2}$$

$$= \frac{(3.66 \times 10^{-8})^2 \times (1.83 \times 10^{-8})}{(25.35)^2} = \mathbf{3.8 \times 10^{-26}}$$

(٢) الضغط الكلى للتفاعل = $(P_{H_2O}) + (P_{O_2}) + (P_{H_2})$

$$= (25.35) + (1.83 \times 10^{-8}) + (3.66 \times 10^{-8}) = \mathbf{25.35\ atm}$$

مثال ❷

احسب قيمة ثابت الاتزان K_p للتفاعل المتزن التالى :

$$2FeSO_{4(s)} \rightleftharpoons Fe_2O_{3(s)} + SO_{2(g)} + SO_{3(g)} \quad \text{at } 650°C$$

إذا علمت أن الضغط الكلى عند الاتزان لغازى SO_2 ، SO_3 يساوى 0.9 atm

الحل

∵ الضغط الكلى = $(P_{SO_2}) + (P_{SO_3}) = 0.9\ atm$

∵ عدد مولات SO_2 = عدد مولات SO_3 «من معادلة التفاعل»

$$\therefore (P_{SO_2}) = (P_{SO_3}) = \frac{0.9}{2} = 0.45\ atm$$

$$K_p = (P_{SO_2})(P_{SO_3}) = 0.45 \times 0.45 = \mathbf{0.2}$$

تطبيقات على تأثير تغير الضغط على اتزان التفاعلات الكيميائية الانعكاسية فى ضوء قاعدة لوشاتيليه

تصنف التفاعلات الغازية الانعكاسية المتزنة تبعًا لعدد مولات المتفاعلات و النواتج إلى :



(أ) تفاعلات لا يتساوى فيها عدد مولات المتفاعلات مع عدد مولات النواتج

(ب) تفاعلات يتساوى فيها عدد مولات المتفاعلات مع عدد مولات النواتج

(أ) أثر تغير الضغط على اتزان التفاعلات التى لا يتساوى فيها عدد مولات المتفاعلات مع عدد مولات النواتج

◆ فى التفاعل الافتراضى الغازى الانعكاسى المتزن التالى :

$$A + B \rightleftharpoons AB$$

1 mol + 1 mol → 2 mol > 1 mol

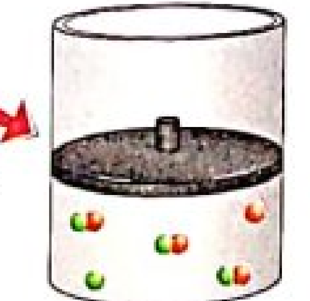
(عدد مولات جزيئات المتفاعلات) (عدد مولات جزيئات النواتج)

طبقًا لقاعدة لوشاتيليه

عند زيادة الضغط الخارجى	عند خفض الضغط الخارجى
بتقليل حجم وعاء التفاعل بضغط المكبس لأسفل	بزيادة حجم وعاء التفاعل برفع المكبس لأعلى





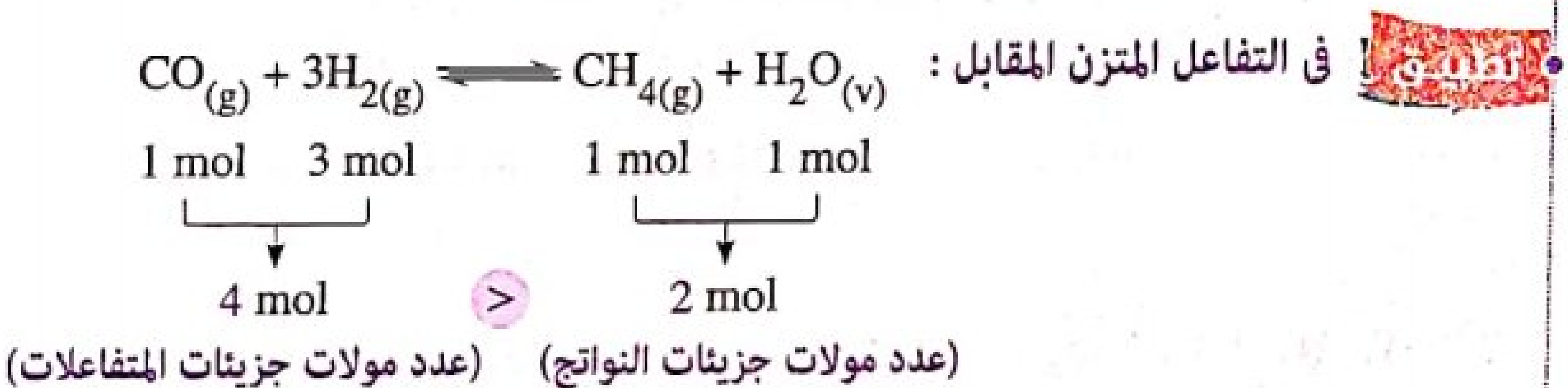



فإن التفاعل

ينشط فى الاتجاه الطردى «اتجاه تكوين العدد الأقل من مولات الغازات»	ينشط فى الاتجاه العكسى «اتجاه تكوين العدد الأكبر من مولات الغازات»

حتى يعود التفاعل لحالة الاتزان مرة أخرى

تطبيق فى التفاعل المتزن المقابل :



$$CO_{(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons CH_{4(g)} + H_2O_{(v)}$$

1 mol + 3 mol → 4 mol > 1 mol + 1 mol → 2 mol

(عدد مولات جزيئات المتفاعلات) (عدد مولات جزيئات النواتج)

عند :

- زيادة الضغط الخارجى ينشط التفاعل فى الاتجاه الطردى (اتجاه تكوين العدد الأقل من مولات الغازات) تكوين المزيد من CH_4 ، H_2O
- خفض الضغط الخارجى ينشط التفاعل فى الاتجاه العكسى (اتجاه تكوين العدد الأكبر من مولات الغازات) تكوين المزيد من CO ، H_2

مثال ١

وضح أثر زيادة الضغط ورفع درجة الحرارة – كلًا على حدى – على معدل تكوين غاز النشادر من عنصريه، تبعًا للمعادلة : $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)} \quad \Delta H = -92\ kJ$

الحل

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)} \quad \Delta H = -92\ kJ$$

4 mol ⟶ 2 mol

* **أثر زيادة الضغط :** عند زيادة الضغط ينشط التفاعل فى **الاتجاه الطردى** (اتجاه تكوين العدد الأقل من مولات الغازات) أى يزداد معدل تكوين غاز النشادر.
* **أثر زيادة درجة الحرارة :**
∵ التفاعل طارد للحرارة $(\Delta H = (-))$.
∴ عند رفع درجة الحرارة ينشط التفاعل فى **الاتجاه العكسى.**
∴ يقل معدل تكوين غاز النشادر.

مثال ٢

التفاعل الآتى يعبر عن نظام فى حالة اتزان :

$$Energy + N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$$

(١) وضح أثر العوامل الآتية على اتجاه إزاحة النظام «بدون تفسير».

(١) : إضافة المزيد من N_2O_4 (٢) : إضافة المزيد من NO_2
(٣) : نزع N_2O_4 من حيز التفاعل. (٤) : نزع NO_2 من حيز التفاعل.
(٥) : تقليل حجم وعاء التفاعل. (٦) : زيادة حجم وعاء التفاعل.
(٧) : رفع درجة الحرارة. (٨) : خفض درجة الحرارة.

(٢) ما التغير الحادث فى لون الخليط الغازى عند زيادة الضغط ؟

الحل

(١) يزاح التفاعل فى **الاتجاه الطردى** (اتجاه تكوين المزيد من غاز NO_2) فى الحالات (١) ، (٤) ، (٦) ، (٧).
يزاح التفاعل فى **الاتجاه العكسى** (اتجاه تكوين المزيد من غاز N_2O_4) فى الحالات (٢) ، (٣) ، (٥) ، (٨).

(٢) عند زيادة الضغط ينشط التفاعل فى اتجاه تكوين العدد الأقل من مولات الغازات (اتجاه تكوين المزيد من غاز N_2O_4) ولهذا **تخف درجة لون غاز** NO_2 البنى المحمر **حتى الزوال.**





ب أثر تغير الضغط على اتزان التفاعلات التى يتساوى فيها عدد مولات المتفاعلات مع عدد مولات النواتج

◂ فى التفاعل المتزن المقابل :

$$CO_{(g)} + NO_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + NO_{(g)}$$

1 mol 1 mol ⟶ 2 mol (عدد مولات جزيئات المتفاعلات)
1 mol 1 mol ⟶ 2 mol (عدد مولات جزيئات النواتج)

(عدد مولات جزيئات النواتج) = (عدد مولات جزيئات المتفاعلات)

نشاط التفاعل فى أيًا من الاتجاهين – الطردى أو العكسى – **لن يؤثر** فى عدد مولات الغازات
وبالتالى فإن تغيير الضغط الخارجى الواقع على التفاعل **لن يؤثر** فى موضع الاتزان
وعليه **لا تتغير قيمة ثابت الاتزان** K_p له «عند نفس درجة الحرارة».

مثال ١

وضح أثر كل مما يأتى على مقدار ثابت الاتزان للتفاعل الانعكاسى المتزن التالى :

$$N_{2(g)} + O_{2(g)} + Heat \rightleftharpoons 2NO_{(g)}$$

(١) رفع درجة الحرارة. (٢) زيادة الضغط. (٣) زيادة [NO].

الحل

(١) عند رفع درجة حرارة تفاعل ماص للحرارة، ينشط التفاعل فى الاتجاه الطردى، وبالتالى **تزداد** قيمة ثابت الاتزان.

(٢) عند زيادة ضغط تفاعل يتساوى فيه عدد مولات جزيئات المتفاعلات مع عدد مولات جزيئات النواتج، **لا تتغير** قيمة ثابت الاتزان.

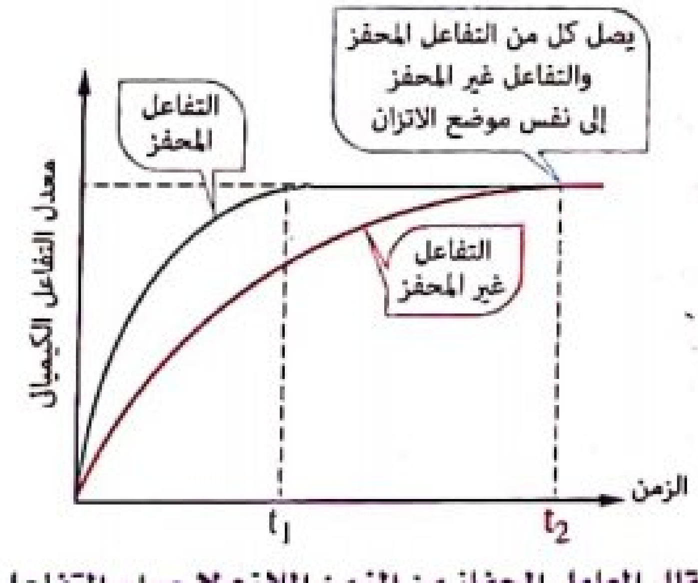
(٣) زيادة تركيز أيًا من المتفاعلات أو النواتج – عند نفس درجة الحرارة – **لا يغير** من قيمة ثابت اتزان التفاعل.

ملحوظة

يؤثر العامل الحفاز فى معدل التفاعل الكيميائى ولكنه لا يؤثر فى موضع الاتزان فى التفاعلات الانعكاسية.

طاقة التنشيط قبل العامل الحفاز
طاقة التنشيط بعد العامل الحفاز
الطاقة
A
B
اتجاه سير التفاعل

يقلل العامل الحفاز من طاقة التنشيط



يقلل العامل الحفاز من الزمن اللازم لإجراء التفاعل

لأن العامل الحفاز يزيد من معدل التفاعل الكيميائى حيث يقلل من طاقة التنشيط اللازمة لبدء التفاعل ولكنه لا يؤثر فى موضع الاتزان لأنه يغير معدل التفاعل الطردى بنفس مقدار تغير معدل التفاعل العكسى.

مثال ٢

فى التفاعل المتزن المقابل : $SO_{3(g)} \rightleftharpoons SO_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)}$ $\Delta H = (+)$

وضح أثر تغير كل مما يأتى على تغيير اتجاه التفاعل :

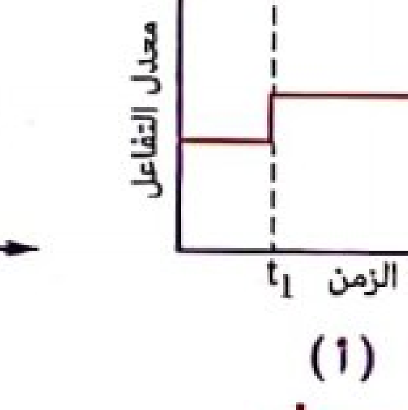
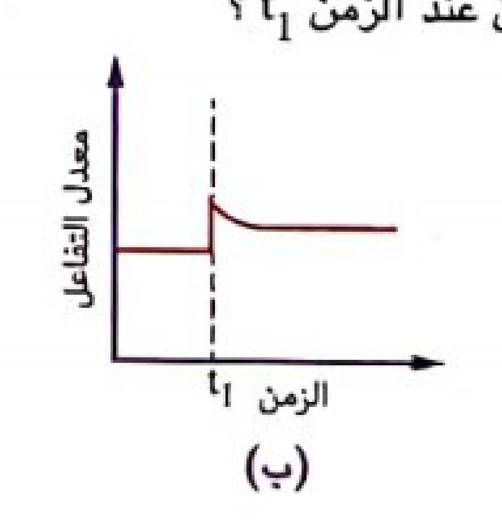
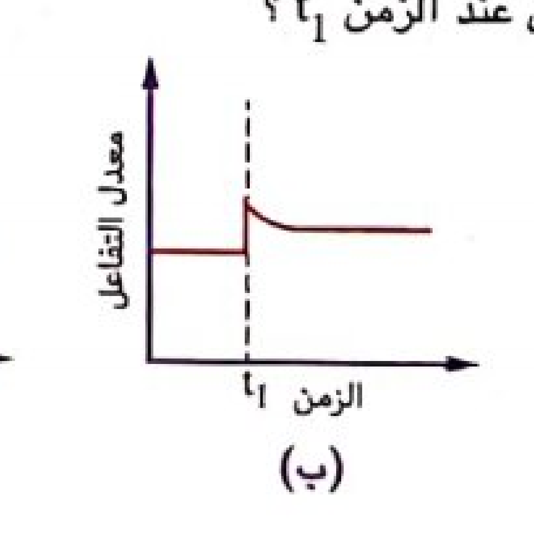
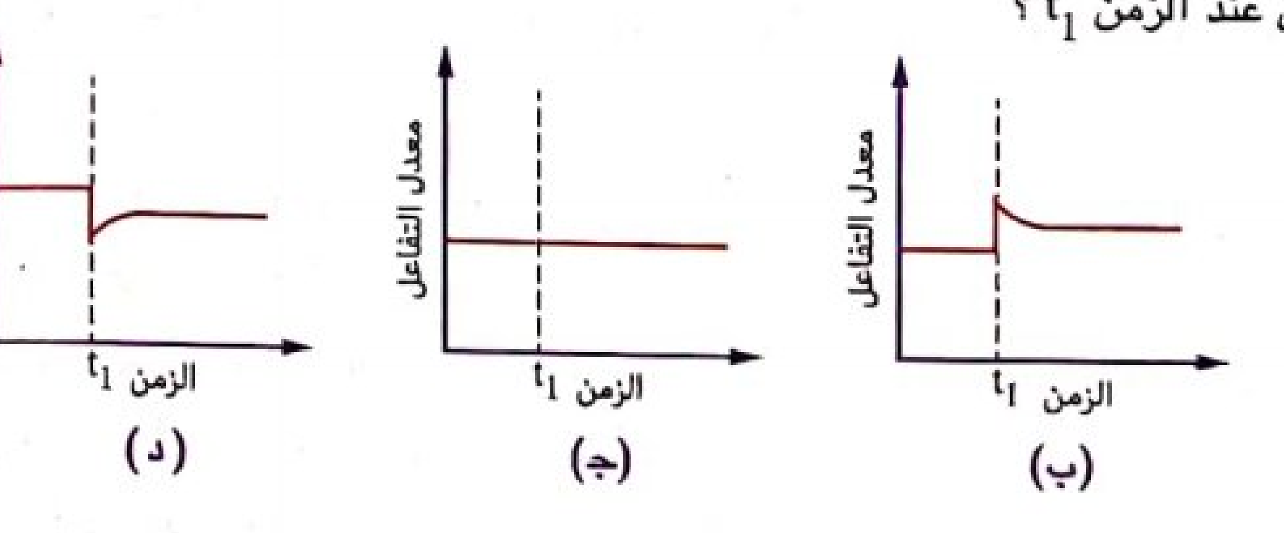
(١) زيادة تركيز غاز الأكسجين. (٢) رفع درجة الحرارة.
(٣) زيادة الضغط. (٤) إضافة عامل حفاز.

الحل

(١) ينشط التفاعل فى الاتجاه العكسى.
(٢) ∵ التفاعل ماص للحرارة. ∴ ينشط التفاعل فى الاتجاه الطردى.
(٣) ينشط التفاعل فى الاتجاه العكسى (اتجاه تكوين العدد الأقل من مولات الغازات).
(٤) لا يغير من اتجاه التفاعل، لأنه لا يغير من موضع الاتزان (يزداد معدل التفاعل الطردى بنفس مقدار زيادة معدل التفاعل العكسى).

مثال ٣

اختر الإجابة الصحيحة : أيًا من الأشكال البيانية الآتية يعبر عن معدل التفاعل عند إضافة عامل حفاز إلى تفاعل انعكاسى متزن عند الزمن t_1 ؟

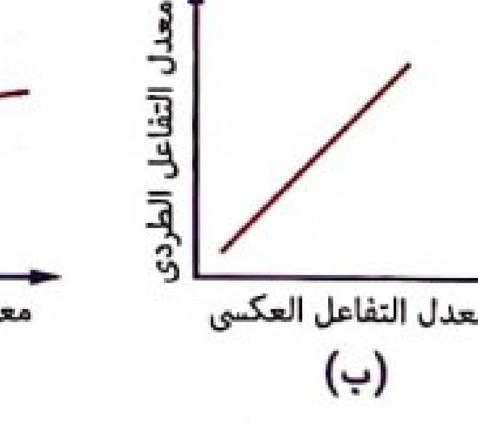
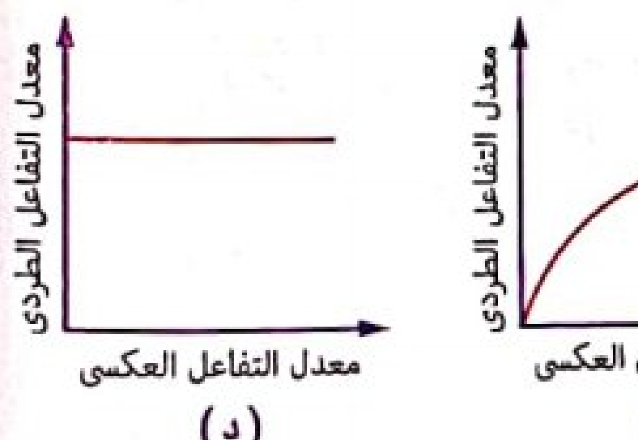
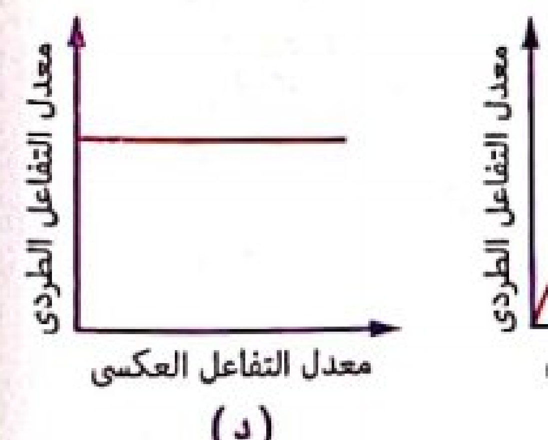





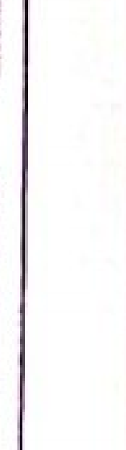
الحل

الشكل (أ)

مثال ٤

أيًا من الأشكال البيانية الآتية تعبر عن العلاقة بين معدل التفاعل الطردى و معدل التفاعل العكسى عند إضافة عامل حفاز للتفاعل المتزن $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$ مع التفسير.

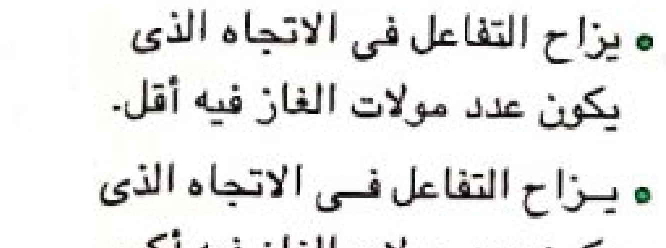


الحل

الشكل (ب) / لأنه عند إضافة عامل حفاز إلى تفاعل انعكاسى متزن يزداد معدل التفاعل الطردى بنفس مقدار زيادة معدل التفاعل العكسى.

ملخص تأثير تغير العوامل المختلفة على اتزان التفاعلات الكيميائية الانعكاسية

	التغير الحادث	تأثيره على: اتجاه إزاحة التفاعل	تأثيره على: ثابت الاتزان
فى التركيز		يزاح التفاعل فى :	
	(١) زيادة تركيز أحد المتفاعلات المناسبة.	• الاتجاه الطردى.	• لا يتأثر.
	(٢) نقص تركيز أحد المتفاعلات المناسبة.	• الاتجاه العكسى.	• لا يتأثر.
	(٣) زيادة تركيز أحد النواتج المناسبة.	• الاتجاه العكسى.	• لا يتأثر.
	(٤) نقص تركيز أحد النواتج المناسبة.	• الاتجاه الطردى.	• لا يتأثر.
فى درجة الحرارة		يزاح التفاعل فى :	
	(١) رفع درجة حرارة تفاعل طارد للحرارة.	• الاتجاه العكسى.	• يقل.
	(٢) خفض درجة حرارة تفاعل طارد للحرارة.	• الاتجاه الطردى.	• يزداد.
	(٣) رفع درجة حرارة تفاعل ماص للحرارة.	• الاتجاه الطردى.	• يزداد.
	(٤) خفض درجة حرارة تفاعل ماص للحرارة.	• الاتجاه العكسى.	• يقل.
فى الضغط	(١) زيادة الضغط (نقص الحجم).	• يزاح التفاعل فى الاتجاه الذى يكون عدد مولات الغاز فيه أقل.	• لا يتأثر.
	(٢) خفض الضغط (زيادة الحجم).	• يزاح التفاعل فى الاتجاه الذى يكون عدد مولات الغاز فيه أكبر.	• لا يتأثر.
	(٣) زيادة أو خفض الضغط فى التفاعلات التى يكون فيها (عدد مولات الغازات المتفاعلة = عدد مولات الغازات الناتجة)	• لا يتأثر.	• لا يتأثر.
عند إضافة عامل حفاز	إضافة العوامل الحفازة إلى التفاعلات المتزنة	• لا يتأثر.	• لا يتأثر.



١ تصنيف المحاليل تبعا لقدرتها على توصيل الكهرباء

• تصنف المحاليل تبعا لقدرتها على توصيل الكهرباء، إلى :

محاليل إلكتروليتية: محاليل توصل التيار الكهربى عن طريق حركة أيوناتها

تصنف إلى:

- **إلكتروليتات قوية**: مواد تامة التأين توصل التيار الكهربى بدرجة كبيرة
  - أمثلة:
    - * محلول (أو مصهور) كلوريد الصوديوم $NaCl$
    - * حمض الهيدروكلوريك HCl
- **إلكتروليتات ضعيفة**: مواد غير تامة التأين توصل التيار الكهربى بدرجة ضعيفة
  - أمثلة:
    - * حمض الأسيتيك CH_3COOH
    - * الماء النقى H_2O

محاليل لا إلكتروليتية: محاليل لا توصل التيار الكهربى لعدم احتوائها على أيونات

- أمثلة:
  - * محلول كلوريد الهيدروجين فى البنزين.
  - * محلول سكر المائدة فى الماء.

٢ الأحماض والقواعد فى ضوء نظرية أرهينيوس

الحمض	القاعدة
هو المادة التى تذوب فى الماء وتعطى أيونات الهيدروجين الموجبة H^+	هى المادة التى تذوب فى الماء وتعطى أيونات الهيدروكسيد OH^-
$HX_{(aq)} \longrightarrow H^+_{(aq)} + X^-_{(aq)}$	$MOH_{(aq)} \longrightarrow M^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$

٣ الأحماض القوية

• هى الأحماض تامة التأين فى الماء، ويوضح الجدول الآتى معظم الأحماض القوية ومعادلات تأينها :

الحمض	معادلة التأين
حمض الهيدروكلوريك	$HCl_{(aq)} \longrightarrow H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$
حمض الهيدروبروميك	$HBr_{(aq)} \longrightarrow H^+_{(aq)} + Br^-_{(aq)}$
حمض الهيدرويوديك	$HI_{(aq)} \longrightarrow H^+_{(aq)} + I^-_{(aq)}$
حمض النيتريك	$HNO_{3(aq)} \longrightarrow H^+_{(aq)} + NO^-_{3(aq)}$
حمض البيروكلوريك	$HClO_{4(aq)} \longrightarrow H^+_{(aq)} + ClO^-_{4(aq)}$
حمض الكبريتيك	$H_2SO_{4(aq)} \longrightarrow 2H^+_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)}$

٤ القواعد القوية

• هى القواعد تامة التأين فى الماء، ويوضح الجدولين الآتيين بعض القواعد القوية ومعادلات تفككها :

القاعدة	معادلة التفكك
هيدروكسيد الصوديوم	$NaOH_{(aq)} \longrightarrow Na^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$
هيدروكسيد البوتاسيوم	$KOH_{(aq)} \longrightarrow K^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$

بعض هيدروكسيدات فلزات المجموعة (1A)

القاعدة	معادلة التفكك
هيدروكسيد الكالسيوم	$Ca(OH)_{2(aq)} \longrightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)}$
هيدروكسيد الباريوم	$Ba(OH)_{2(aq)} \longrightarrow Ba^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)}$

بعض هيدروكسيدات فلزات المجموعة (2A)

تطبيقات قانون فعل الكتلة على حالات الاتزان الأيونى

يستخدم الماء بشكل كبير - كمذيب - فى تحضير المحاليل التى تُحدث معظم التفاعلات الكيميائية، وسوف تتركز دراستنا على **تطبيقات قانون فعل الكتلة على الاتزان الأيونى للمحاليل المائية،**

وهى :



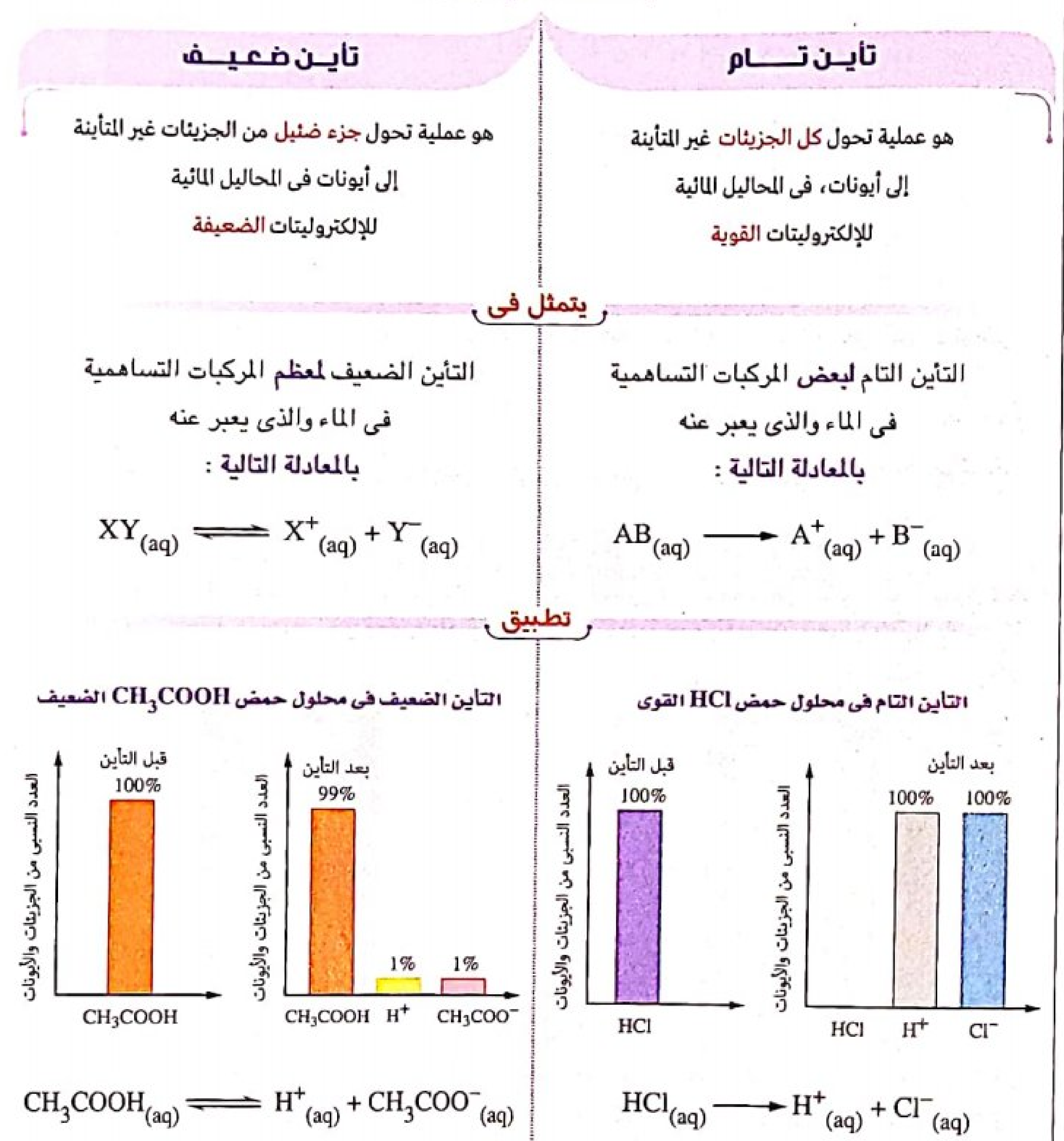
- **أولًا** المحاليل الإلكتروليتية
- **ثانيًا** تأين الماء
- **ثالثًا** التحلل المائى للأملاح
- **رابعًا** حاصل الإذابة

أولًا المحاليل الإلكتروليتية

تصنف المركبات الكيميائية، إلى :

مركبات أيونية	مركبات تساهمية	
ترتبط أيوناتها الموجبة (الكاتيونات) بأيوناتها السالبة (الأنيونات) بقوى جذب إلكتروستاتيكية	ترتبط ذراتها بروابط تساهمية	
مثل	**مثل**	
ملح كلوريد الصوديوم	غاز كلوريد الهيدروجين الجاف	حمض الخليك النقى (الثلجى)
وعند ذوبانها فى الماء		
يتفكك كلوريد الصوديوم NaCl إلى أيونات صوديوم موجبة (Na^+) وأيونات كلوريد (Cl^-)	**يتأين** كلوريد الهيدروجين HCl تأينًا تامًا (أى بنسبة 100% تقريبًا)	**يتأين** حمض الخليك CH_3COOH تأينًا محدودًا جدًا
$NaCl_{(s)}$	$HCl_{(g)}$	$CH_3COOH_{(aq)}$
كلوريد الصوديوم يتفكك تمامًا فى الماء	حمض الهيدروكلوريك تام التأين	حمض الأسيتيك غير تام التأين

فى ضوء ما سبق فإنه يمكن التعبير عن عملية تحول الجزيئات غير المتأينة إلى أيونات **بالتأين.**



يصنف التأين إلى :

تأين تام	تأين ضعيف
هو عملية تحول **كل الجزيئات** غير المتأينة إلى أيونات، فى المحاليل المائية للإلكتروليتات **القوية**	هو عملية تحول **جزء ضئيل** من الجزيئات غير المتأينة إلى أيونات فى المحاليل المائية للإلكتروليتات **الضعيفة**
يتمثل فى	
التأين التام **لبعض** المركبات التساهمية فى الماء والذى يعبر عنه **بالمعادلة التالية :**	التأين الضعيف **لمعظم** المركبات التساهمية فى الماء والذى يعبر عنه **بالمعادلة التالية :**
$AB_{(aq)} \longrightarrow A^+_{(aq)} + B^-_{(aq)}$	$XY_{(aq)} \rightleftharpoons X^+_{(aq)} + Y^-_{(aq)}$
تطبيق	
التأين التام فى محلول حمض HCl القوى	**التأين الضعيف فى محلول حمض CH_3COOH الضعيف**

$$HCl_{(aq)} \longrightarrow H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

$$CH_3COOH_{(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)}$$

ويمكن الاستدلال على عمليتى التأين التام و التأين الضعيف بإجراء التجربتين التاليتين :

تجربة (١) اختبار التوصيل الكهربى لكل من غاز كلوريد الهيدروجين الذائب فى البنزين وحمض الخليك النقى

الخطوات

اختبر التوصيل الكهربى لكل من :

- غاز كلوريد الهيدروچين الذائب فى البنزين.
- حمض الخليك النقى (الثلجى).

المشاهدة

عدم إضاءة المصباح فى كلتا الحالتين.

الاستنتاج

محلول غاز كلوريد الهيدروچين فى البنزين وحمض الخليك النقى .. كلاهما **لا يحتويا** على أيونات توصل التيار الكهربى، لذا يعتبرا من **اللاإلكتروليتات**.

تجربة (٢) تأثير التخفيف على تأين محلولى حمض الهيدروكلوريك و حمض الخليك

الخطوات

اختبر التوصيل الكهربى للمحلول المائى لكل من حمض الهيدروكلوريك وحمض الخليك عندما يكون تركيز كل منهما 0.1 M **وقارن ذلك** بعد تخفيف كل منهما إلى 0.01 M ثم 0.001 M ... **ماذا تلاحظ ؟**

المشاهدة





(١) فى حالة حمض الهيدروكلوريك :

إضاءة المصباح تكون قوية، ولا تتأثر شدة الإضاءة بالتخفيف.

(٢) فى حالة حمض الخليك :

إضاءة المصباح تكون خافتة عندما يكون تركيز الحمض 0.1 M وتزداد شدة الإضاءة بالتخفيف.

الاستنتاج

(١) حمض الهيدروكلوريك من **الأحماض القوية تامة التأين** والتى لا يتأثر تأينها بالتخفيف، ويعبر عن تأينه التام بالمعادلة التالية :

$$HCl_{(aq)} \longrightarrow H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

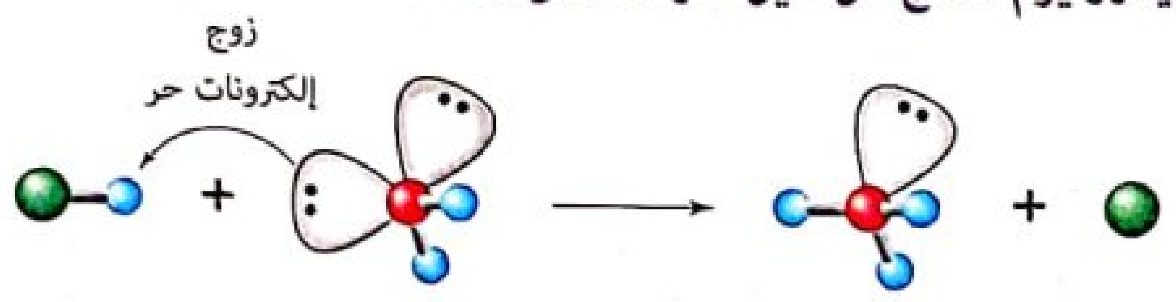
(٢) حمض الخليك من **الأحماض الضعيفة غير تامة التأين** والتى يزداد تأينها بالتخفيف، ويعبر عن تأينه غير التام بالمعادلة التالية :

$$CH_3COOH_{(aq)} \rightleftharpoons CH_3COO^-_{(aq)} + H^+_{(aq)}$$

أيون الهيدرونيوم

هو أيون موجب ينتج من اتحاد جزىء ماء مع أيون هيدروچين موجب ناتج من تأين الأحماض فى محاليلها المائية.

تطبيق أيون الهيدرونيوم الناتج من تأين غاز HCl فى الماء :



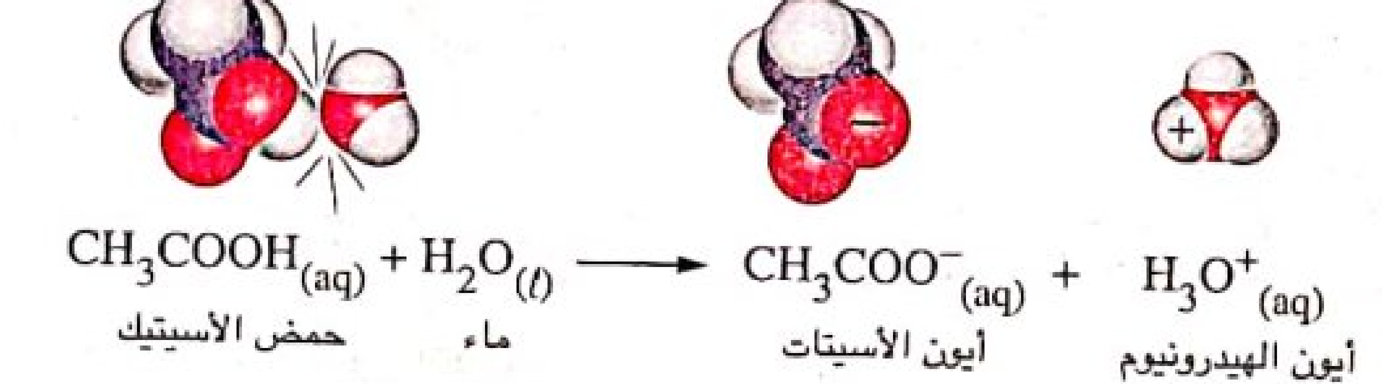
$$HCl_{(g)} + H_2\ddot{O}_{(l)} \longrightarrow H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

- لا يتواجد أيون الهيدروچين الموجب (البروتون) H^+ الناتج من تأين الأحماض فى محاليلها المائية منفردًا، **لارتباط** (انجذاب) أيون H^+ مع أحد زوجى الإلكترونات الحرة الموجودين على ذرة أكسچين جزىء الماء برابطة تناسقية، مكونًا أيون الهيدرونيوم H_3O^+، لذا يسمى **بالبروتون المماه**.

الاتزان الأيونى فى الإلكتروليتات الضعيفة

- عند حدوث **التأين الضعيف** للمركبات التساهمية فى الماء، فإن **جزء ضئيل** من جزيئاتها يتحول إلى أيونات، ويظهر فى المحلول حالتين متعاكستين، **هما :**

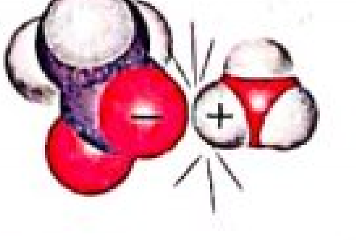
(أ) تأين القليل من الجزيئات إلى أيونات



$$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$

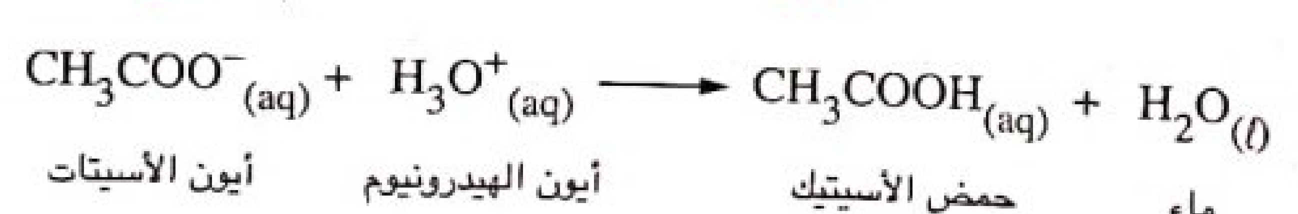
حمض الأسيتيك — ماء — أيون الأسيتات — أيون الهيدرونيوم

(ب) اتحاد الأيونات معًا مكونة جزيئات









$$CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)} \longrightarrow CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

أيون الأسيتات — أيون الهيدرونيوم — حمض الأسيتيك — ماء

- وبمرور الزمن تنشأ حالة من **الاتزان الديناميكى** بين الجزيئات غير المتأينة والأيونات الناتجة.

$$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$

- وتعرف هذه الحالة من الاتزان الديناميكى **بالاتزان الأيونى** وهو الاتزان الناشئ فى محاليل الإلكتروليتات الضعيفة بين جزيئاتها والأيونات الناتجة عنها.

ملحوظة

لا يطبق قانون فعل الكتلة على محاليل الإلكتروليتات القوية.

لأن محاليل الإلكتروليتات القوية تامة التأين، لذا فهى لا تحتوى على جزيئات غير متأينة.

قانون استفالد للتخفيف

Ostwald

- تمكن **العالم استفالد** (1888) من إيجاد العلاقة بين **درجة التأين (التفكك)** (α) – تقرأ ألفا – **والتركيز** mol/L (C) لمحاليل الإلكتروليتات الضعيفة، **كما يتضح فيما يلى :**

- عند إذابة حمض ضعيف التأين أحادى البروتون صيغته الافتراضية HA فى الماء، فإنه يتأين تأينًا غير تام، **تبعًا للمعادلة :**

$$HA_{(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + A^-_{(aq)}$$

- **وإذا افترضنا أن :**
  - عدد مولات HA – قبل التأين – يساوى 1 mol فى محلول حجمه V (L)
  - عدد مولات HA المتأينة يساوى (α) mol

- **فإن :**
  - عدد مولات كل من H^+ ، A^- الناتجين – عند الاتزان – يساوى (α) mol
  - عدد مولات HA غير المتأينة – عند الاتزان – يساوى (1 – α) mol
  - تركيز HA (C) يساوى $\frac{1}{V}$ mol/L

- **ولتعيين تركيزات المواد عند الاتزان نجرى الحسابات التالية :**

	HA	H^+	A^-
عدد المولات قبل التأين	1 mol	0 mol	0 mol
عدد المولات بعد التأين وعند حدوث الاتزان	(1 – α) mol	α mol	α mol
التركيزات بعد التأين وعند حدوث الاتزان	$\frac{(1-\alpha)}{V} \Rightarrow \frac{1}{V}(1-\alpha)$ C (1 – α)	$\frac{\alpha}{V} \Rightarrow \frac{1}{V}\alpha$ C α	$\frac{\alpha}{V} \Rightarrow \frac{1}{V}\alpha$ C α

- **بالتعويض فى قانون فعل الكتلة :**

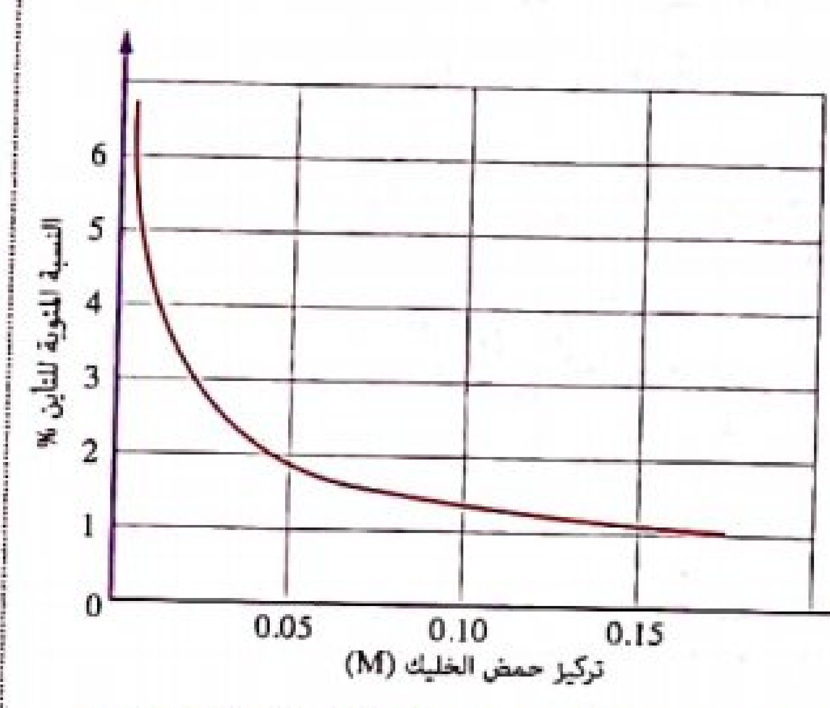
ثابت التأين للحمض الضعيف (K_a) = $\frac{\text{تركيز الأيونات الناتجة}}{\text{تركيز الجزيئات قبل التأين}}$

$$\therefore K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{C\alpha . C\alpha}{C(1-\alpha)} = \frac{C^2\alpha^2}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

∵ الحمض HA ضعيف (مقدار ما يتأين منه (α) ضئيل جدًا لدرجة إمكانية إهماله)، فإنه يتم اعتبار المقدار (1 – α) = 1

$$\therefore K_a = C\alpha^2 \xrightarrow{\text{ومنها}} \alpha^2 = \frac{K_a}{C}$$

$$\therefore \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}}$$



تزداد درجة تأين حمض الخليك بزيادة التخفيف (للإيضاح فقط)

- وتعرف هذه العلاقة باسم **قانون استفالد للتخفيف**، وهو ينص على إنه عند ثبوت درجة الحرارة، فإن درجة تأين الإلكتروليتات الضعيفة (α) تزداد بزيادة التخفيف.

- كلما **زاد التخفيف** (قل تركيز الإلكتروليت الضعيف)، **زادت درجة تأينه** (تفككه) والعكس صحيح، لتظل قيمة ثابت التأين K_a ثابتة عند ثبوت درجة الحرارة.

◂ ويوضح الجدول الآتى الترتيب التنازلى لبعض الأحماض الضعيفة، تبعًا لتناقص قوتها (قدرتها على التأين فى الماء)، بدلالة قيمة ثابت تأينها K_a (at 25°C) :

الحمض	الصيغة الجزيئية	ثابت التأين K_a
حمض الكبريتوز	H_2SO_3	1.7×10^{-2}
حمض الهيدروفلوريك	HF	6.7×10^{-4}
حمض النيتروز	HNO_2	5.1×10^{-4}
حمض الأسيتيك	CH_3COOH	1.8×10^{-5}
حمض الكربونيك	H_2CO_3	4.4×10^{-7}
حمض البوريك	H_3BO_3	5.8×10^{-10}

تناقص قوة الأحماض بتناقص قيم K_a لها

(الجدول للإيضاح فقط)

تطبيق قانون استفالد

على :

حمض ضعيف acid

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_a}}$$

درجة التأين — ثابت تأين الحمض الضعيف — تركيز الحمض الضعيف (mol/L)

قاعدة ضعيفة base

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{C_b}}$$

درجة التأين — ثابت تأين القاعدة الضعيفة — تركيز القاعدة الضعيفة (mol/L)

مثال ١

احسب درجة تأين حمض الهيدروسيانيك، تركيزه 0.1 M (at 25°C)، علمًا بأن ثابت تأينه 7.2×10^{-10}

الحل

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_a}} = \sqrt{\frac{7.2 \times 10^{-10}}{0.1}} = \mathbf{8.5 \times 10^{-5}}$$

مثال ٢

احسب درجة تأين محلول الأمونيا $NH_{3(aq)}$ تركيزه 0.01 M (at 25°C)، علمًا بأن ثابت تأينه 1.8×10^{-5}

الحل

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{C_b}} = \sqrt{\frac{1.8 \times 10^{-5}}{0.01}} = \mathbf{4.24 \times 10^{-2}}$$

مثال ٣

احسب تركيز حمض الأسيتيك CH_3COOH، إذا علمت أن نسبة تأينه 0.42%، وثابت تأينه ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$)

الحل

$$\alpha = \frac{0.42}{100} = 0.0042$$

$$C_a = \frac{K_a}{\alpha^2} = \frac{1.8 \times 10^{-5}}{(0.0042)^2} = \mathbf{1.02\ M}$$

مثال ٤

يستخدم البنسلين كمضاد حيوى، وهو عبارة عن حمض ضعيف درجة تأينه 2×10^{-2} فى محلول حجمه 1 L ويحتوى على 0.25 mol من البنسلين، احسب ثابت تأين البنسلين.

الحل

∵ التركيز = عدد المولات / الحجم باللتر

$$\therefore C_a = \frac{0.25}{1} = 0.25\ M$$

$$\therefore K_a = C_a \times \alpha^2 = 0.25 \times (2 \times 10^{-2})^2 = \mathbf{1 \times 10^{-4}}$$

مثال ٥

حمض ضعيف أحادى البروتون درجة تأينه 0.008 (عند درجة حرارة 25°C) فى محلول تركيزه 0.15 M احسب درجة تأينه فى محلول تركيزه 0.1 M عند نفس درجة الحرارة، وماذا تستنتج من الناتج ؟

الحل

∵ قيمة K_a ثابتة للحمض الواحد عند ثبوت درجة الحرارة.

$$\therefore C_1 \times \alpha_1^2 = C_2 \times \alpha_2^2$$

$$0.15 \times (0.008)^2 = 0.1 \times \alpha_2^2$$

$$\therefore \alpha_2 = \sqrt{\frac{0.15 \times (0.008)^2}{0.1}} = \mathbf{0.0098}$$

* **الاستنتاج** : تزداد درجة التأين بزيادة التخفيف (نقص التركيز) عند ثبوت درجة الحرارة، طبقًا لقانون استفالد.

حساب تركيز أيون الهيدرونيوم $[H_3O^+]$ فى محاليل الأحماض الضعيفة

◂ يتأين حمض الأسيتيك (تركيزه C_a) فى الماء، تبعًا للمعادلة :

$$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$

◂ وبنفس كيفية كتابة معادلة ثابت الاتزان K_c ، فإنه يمكن كتابة معادلة ثابت التأين K_a لحمض الأسيتيك، كالتالى :

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \quad ......\ (1)$$

∵ عدد مولات أيونات الهيدرونيوم H_3O^+ = عدد مولات أيونات CH_3COO^- «من معادلة التأين» وحجم المحلول ثابت.

$$\therefore [CH_3COO^-] = [H_3O^+]$$

∴ يمكن كتابة المعادلة (1) على الصورة التالية :

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{[CH_3COOH]} \quad ......\ (2)$$

∵ درجة التأين (α) لحمض الأسيتيك الضعيف تمثل مقدار ضئيل، يمكن إهماله.

∴ يمكن اعتبار أن تركيز الحمض عند الاتزان $[CH_3COOH]$ = تركيز الحمض قبل التأين (C_a).

وبالتالى يمكن كتابة المعادلة (2) على الصورة التالية :

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_a} \xrightarrow{\text{ومنها}} [H_3O^+]^2 = K_a \times C_a$$

وبذلك يمكن حساب تركيز أيون الهيدرونيوم فى محاليل الأحماض الضعيفة من العلاقة :

تركيز أيونات الهيدرونيوم فى محلول الحمض الضعيف

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a \times C_a}$$

ثابت تأين الحمض الضعيف — تركيز الحمض الضعيف

مثال

احسب تركيز أيون الهيدرونيوم فى محلول تركيزه 0.1 M من حمض الأسيتيك (at 25°C)، علمًا بأن ثابت تأينه 1.8×10^{-5}

الحل

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a \times C_a}$$

$$= \sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times 0.1} = \mathbf{1.342 \times 10^{-3}\ M}$$

حساب تركيز أيون الهيدرونيوم $[H_3O^+]$ فى محلول حمض ضعيف تركيزه (C_a) بمعلومية درجة تأينه (α)

$$[H_3O^+] = \sqrt{C_a \times K_a}$$

$$\because K_a = C_a \times \alpha^2$$

$$\therefore [H_3O^+] = \sqrt{C_a^2 \times \alpha^2}$$

$$\therefore [H_3O^+] = C_a \alpha$$

مثال

احسب تركيز أيون الهيدرونيوم فى محلول تركيزه 0.1 M من حمض الأسيتيك، علمًا بأن نسبة تأينه 1.34%

الحل

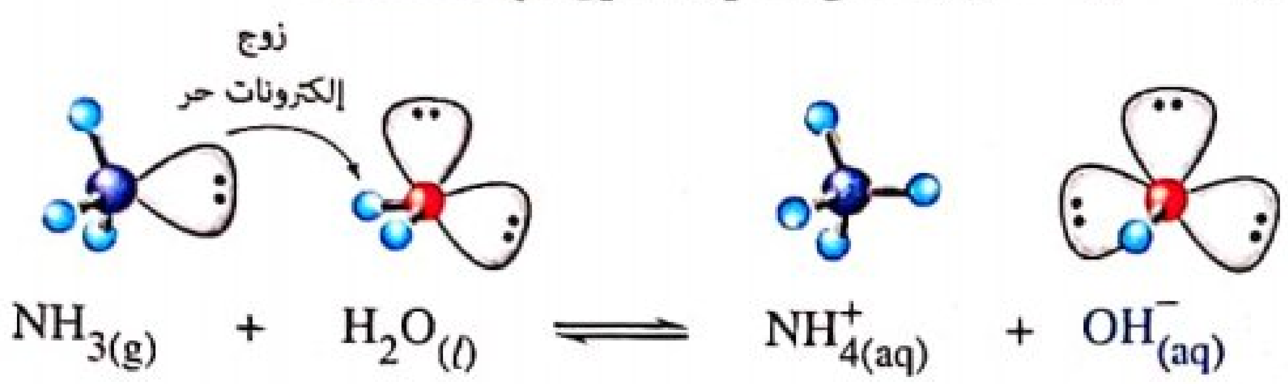
$$\alpha = \frac{1.34}{100} = 1.34 \times 10^{-2}$$

$$[H_3O^+] = \alpha C_a$$

$$= 1.34 \times 10^{-2} \times 0.1 = \mathbf{1.34 \times 10^{-3}\ M}$$

حساب تركيز أيون الهيدروكسيل $[OH^-]$ فى محاليل القواعد الضعيفة

- **القواعد الضعيفة** هى القواعد التى تتأين جزئيًا فى المحاليل المائية.
- يذوب غاز NH_3 فى الماء مكونًا محلول قاعدى ضعيف التأين، **تبعًا للمعادلة :**



$$NH_{3(g)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons NH^+_{4(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

- **ويمكن كتابة معادلة ثابت التأين K_b للنشادر، كالتالى :**

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \quad \text{......(1)}$$

∵ عدد مولات أيونات الهيدروكسيل OH^- = عدد مولات أيونات الأمونيوم NH_4^+ **«من معادلة التأين»** وحجم المحلول ثابت.

$$\therefore [NH_4^+] = [OH^-]$$

∴ يمكن كتابة المعادلة (1) **على الصورة التالية :**

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{[NH_3]} \quad \text{......(2)}$$

∵ درجة التأين (α) للقاعدة الضعيفة تمثل مقدار ضئيل، يمكن إهماله.

∴ يمكن اعتبار أن تركيز القاعدة عند الاتزان $[NH_3]$ = تركيز القاعدة قبل التأين (C_b)

وبالتالى يمكن كتابة المعادلة (2) **على الصورة التالية :**

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{C_b} \xrightarrow{\text{ومنها}} [OH^-]^2 = K_b \times C_b$$

- **وبذلك يمكن حساب تركيز أيون الهيدروكسيل فى محاليل القواعد الضعيفة من العلاقة :**

تركيز أيونات الهيدروكسيل فى محلول القاعدة الضعيفة

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \times C_b}$$

ثابت تأين القاعدة الضعيفة — تركيز القاعدة الضعيفة

مثال

احسب تركيز أيون الهيدروكسيل فى محلول تركيزه 0.2 M من الميثيل أمين CH_3NH_2 (at 25°C) علمًا بأن ثابت تأينه 3.6×10^{-4}

الحل

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \times C_b} = \sqrt{3.6 \times 10^{-4} \times 0.2} = 8.5 \times 10^{-3}\ M$$

حساب تركيز أيون الهيدروكسيل $[OH^-]$ فى محلول قاعدة ضعيفة تركيزها C_b بمعلومية درجة تأينها (α)

$$[OH^-] = \sqrt{C_b \times K_b}$$

$$\because K_b = C_b \times \alpha^2$$

$$\therefore [OH^-] = \sqrt{C_b^2 \times \alpha^2}$$

$$\therefore [OH^-] = C_b \alpha$$

مثال

احسب تركيز أيون الهيدروكسيل فى محلول تركيزه 0.1 M من هيدروكسيد الأمونيوم، علمًا بأن نسبة تأينه 1.27%

الحل

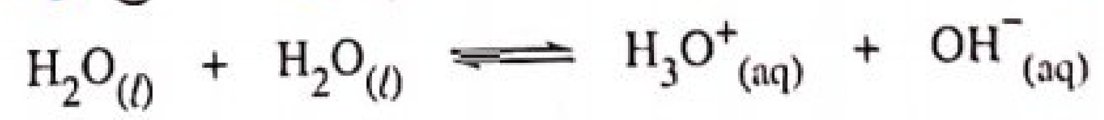
$$\alpha = \frac{1.27}{100} = 1.27 \times 10^{-2}$$

$$[OH^-] = \alpha\, C_b = 1.27 \times 10^{-2} \times 0.1 = 1.27 \times 10^{-3}\ M$$

ثانيًا تأين الماء

- الماء النقى إلكتروليت ضعيف، يوصل التيار الكهربى بدرجة ضعيفة جدًا، ويعبر عن تأينه بالمعادلة المتزنة التالية :





$$H_2O_{(l)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

- وللتبسيط يمكن كتابة المعادلة على الصورة التالية :

$$H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

- وبتطبيق قانون فعل الكتلة، فإنه يمكن كتابة ثابت اتزان تأين الماء (K_w)، كالتالى :

$$K_w = [H^+][OH^-]$$

- ويُعرف حاصل ضرب تركيزى أيون الهيدروجين و أيون الهيدروكسيل الناتجين من تأين الماء باسم الحاصل الأيونى للماء وهو مقدار ثابت يساوى 1×10^{-14} (at 25°C).

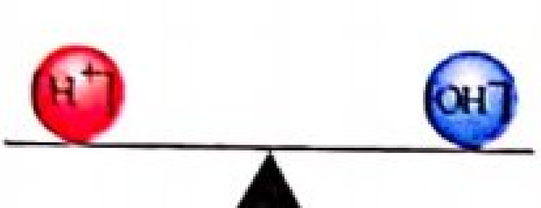
$$K_w = [H^+][OH^-] = 1 \times 10^{-14}$$

- وحيث أن الماء النقى متعادل التأثير على عباد الشمس.

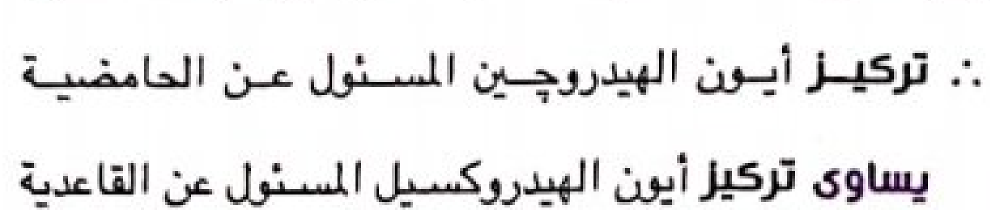
∴ تركيز أيون الهيدروجين المسئول عن الحامضية يساوى تركيز أيون الهيدروكسيل المسئول عن القاعدية

$$\therefore [H^+] = [OH^-] = \sqrt{1 \times 10^{-14}}$$

$$= 1 \times 10^{-7}\ M \text{ (at 25°C)}$$



$[H^+] = 1 \times 10^{-7}\ M = [OH^-]$



ملحوظات

(١) عند إضافة حمض إلى الماء النقى.



$[H^+] > 1 \times 10^{-7}\ M > [OH^-]$

$$H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

$$HCl_{(aq)} \longrightarrow H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

يزداد $[H^+]$ عن 1×10^{-7} M
وبالتالى يقل $[OH^-]$ عن 1×10^{-7} M

(٢) عند إضافة قاعدة إلى الماء النقى.

المحلول القاعدى

$[H^+] < 1 \times 10^{-7}\ M < [OH^-]$

$$H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

$$KOH_{(aq)} \longrightarrow K^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

يزداد $[OH^-]$ عن 1×10^{-7} M
وبالتالى يقل $[H^+]$ عن 1×10^{-7} M

حتى يظل حاصل ضرب تركيزيهما مقدار ثابت (at 25°C)

$$[H^+][OH^-] = 1 \times 10^{-14}$$

ملحوظة

إذا عُرف أيًا من $[H^+]$ أو $[OH^-]$ فى أى محلول مائى،

فإنه يمكن حساب تركيز الأيون الآخر المجهول من القانون :

$$K_w = [H^+]\,[OH^-] = 1 \times 10^{-14}$$

والذى يمكن كتابته على الصورة :

$$K_w = [H_3O^+]\,[OH^-] = 1 \times 10^{-14}$$

◂ الجدول التالى يوضح العلاقة بين $[H_3O^+]$ ، $[OH^-]$ لبعض المحاليل المائية :

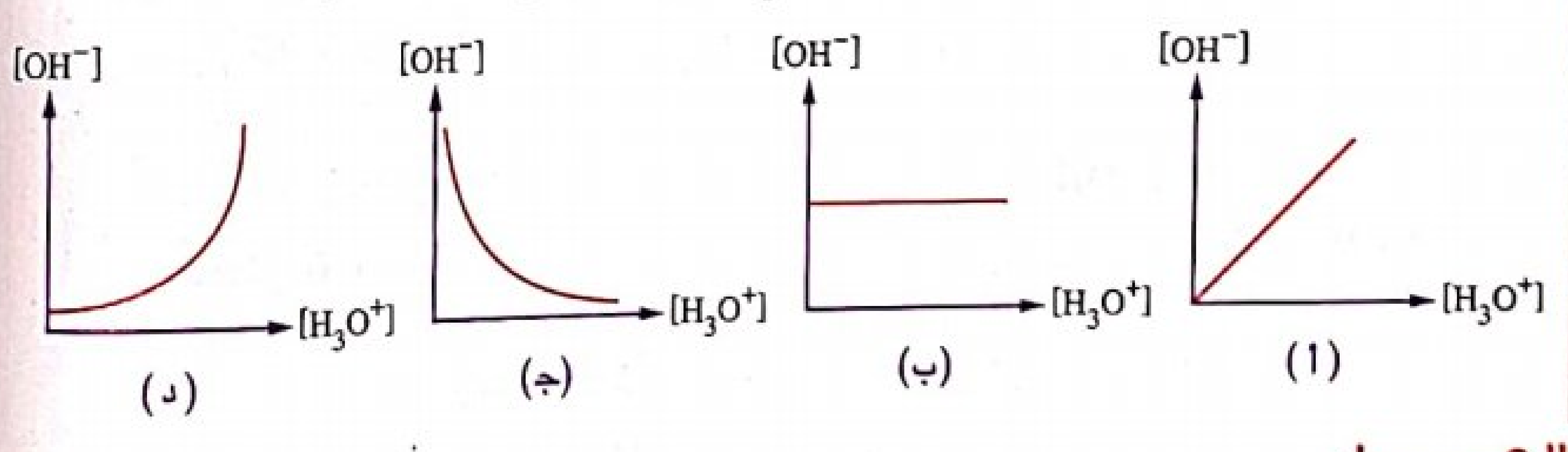
محلول	$[H_3O^+]$	$[OH^-]$	$K_w = [H_3O^+]\,[OH^-]$
حمض قوى (HX) تركيزه 0.1 M	1×10^{-1} M	1×10^{-13} M	1×10^{-14}
حمض قوى (HX) تركيزه 0.01 M	1×10^{-2} M	1×10^{-12} M	1×10^{-14}
قاعدة قوية (MOH) تركيزها 0.1 M	1×10^{-13} M	1×10^{-1} M	1×10^{-14}
قاعدة قوية (MOH) تركيزها 0.01 M	1×10^{-12} M	1×10^{-2} M	1×10^{-14}

«الجدول للإيضاح فقط»

مثال ①

اختر الإجابة الصحيحة، مع التفسير :

أيًا من هذه الأشكال البيانية يُعبر عن العلاقة بين $[H_3O^+]$ و $[OH^-]$ فى المحاليل المائية (at 25°C) ؟



الحـــل

الشكل (جـ) / لأن الزيادة فى $[H_3O^+]$ يتبعها نقص فى $[OH^-]$، حتى يظل حاصل ضرب تركيزيهما مقدار ثابت (1×10^{-14}).

مثال ②

فى العملية المتزنة المقابلة :

$$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$

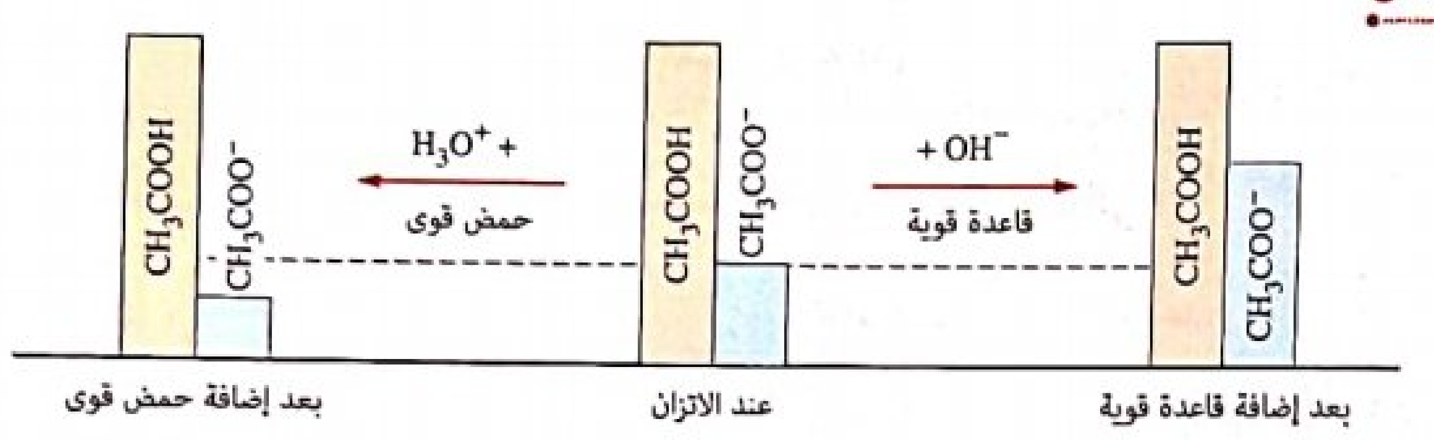
حمض أسيتيك — أيون الأسيتات — أيون الهيدرونيوم

كيف تؤثر التغيرات الآتية على تركيز أيون الأسيتات ؟ مع التفسير :

(١) إضافة قطرات من حمض الهيدروكلوريك HCl

(٢) إضافة قطرات من محلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH

الحـــل



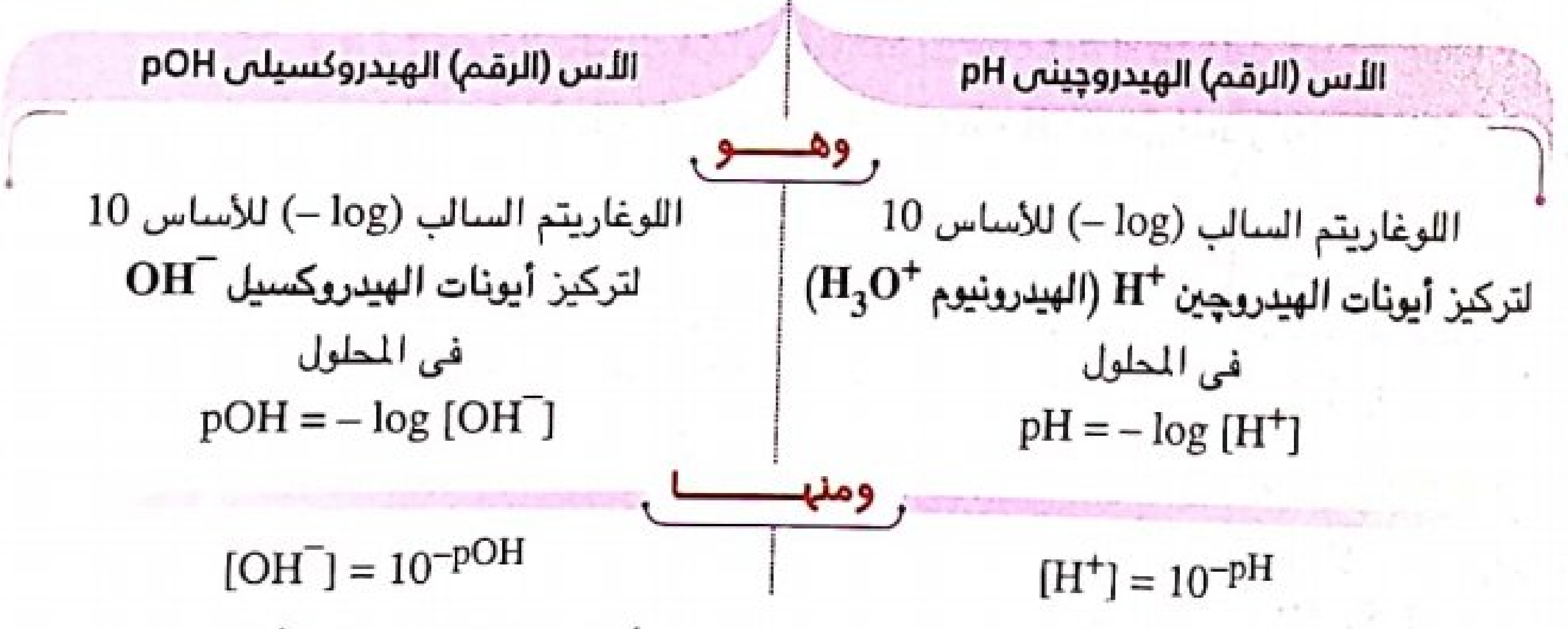
(١) إضافة حمض HCl **يزيد من** $[H_3O^+]$ فى المحلول، وهو ما يؤدى إلى **زيادة** معدل التفاعل العكسى طبقًا لقاعدة لوشاتيليه وبالتالى **يقل** تركيز أيونات الأسيتات فى خليط التفاعل.

(٢) إضافة محلول NaOH يؤدى إلى نزع أيونات H_3O^+ من المحلول، وهو ما يؤدى إلى **زيادة** معدل التفاعل الطردى طبقًا لقاعدة لوشاتيليه، وبالتالى **يزداد** تركيز أيونات الأسيتات فى خليط التفاعل.

الأس الهيدروچينى pH و الأس الهيدروكسيلى pOH

لعلك لاحظت من الأمثلة السابقة أن :

قيم تركيزات أيونات الهيدرونيوم (H_3O^+) وقيم تركيزات أيونات الهيدروكسيل (OH^-) فى المحاليل المائية تكون صغيرة نسبيًا لذا اقترح العلماء مقياسًا أسهل يُعبر بموجبه عن تركيز كل منها بأرقام بسيطة، **أطلق عليها اسم :**



الأس الهيدروچينى (pH) هو أسلوب للتعبير عن درجة حموضة أو قاعدية المحاليل المائية بأرقام متسلسلة موجبة من (zero : 14).



- وتقاس قيم pH للمحاليل المختلفة باستخدام جهاز مقياس pH



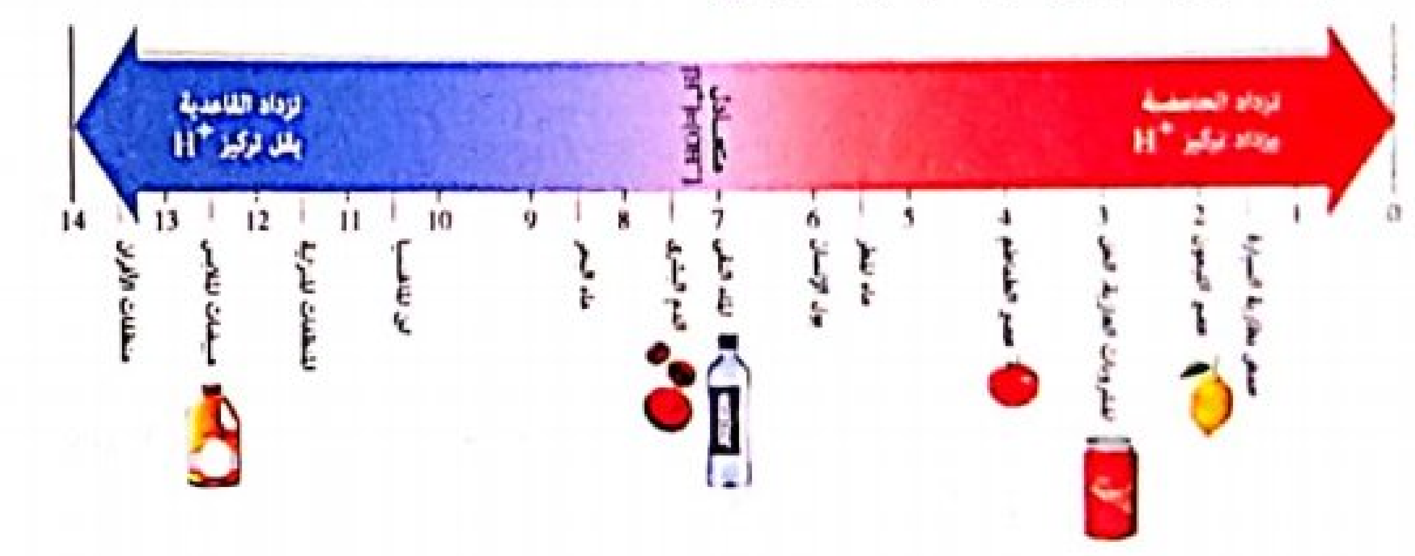
قياس قيمة pH

لمحلول بيكربونات صوديوم — لعصير برتقال

- يتوقف نوع المحلول على قيمتى pH ، pOH له، كما يتضح من الجدول التالى :

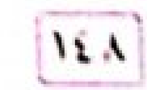
المحلول	الحمضى	المتعادل	القاعدى
قيمة pH	أقل من 7	تساوى 7	أكبر من 7
قيمة pOH	أكبر من 7	تساوى 7	أقل من 7

- ويتضح من الشكل التالى والذى يمثل مقياس pH، أن :



- قوة المحلول الحامضى تزداد، كلما اقتربت قيمة pH له من المقدار 0
- قوة المحلول القاعدى تزداد، كلما اقتربت قيمة pH له من المقدار 14

- وتتوقف قيمة pH للمحلول على تركيز كل من :
  - أيون الهيدروجين الموجب H^+
  - أيون الهيدروكسيل السالب OH^-
- حيث تؤدى الزيادة فى تركيز أيًا من H^+ أو OH^- إلى تغيير قيمة pH للمحلول.



مثال 1

احسب مقدار pH لمحلول حامضى تركيز أيونات الهيدرونيوم H_3O^+ فيه يساوى 1.5×10^{-2} M

الحل

$$pH = -\log [H^+] = -\log (1.5 \times 10^{-2}) = \mathbf{1.824}$$

مثال 2

احسب مقدار pOH لمحلول هيدروكسيد الأمونيوم تركيزه 0.1 M علمًا بأن ثابت تأينه 1.8×10^{-5}

الحل

$$[OH^-] = \sqrt{C_b \times K_b} = \sqrt{0.1 \times 1.8 \times 10^{-5}} = 1.34 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$pOH = -\log [OH^-] = -\log (1.34 \times 10^{-3}) = \mathbf{2.87}$$

مثال 3

وضح بالحسابات الكيميائية أيهما تكون قيمة pH له أكبر ..

حمض نيتريك تركيزه 0.2 M أم حمض كبريتيك تركيزه 0.2 M ؟ وماذا تستنتج ؟

الحل

$$HNO_{3(aq)} \longrightarrow H^+_{(aq)} + NO^-_{3(aq)}$$

1 M ..... 1 M

0.2 M ..... ? M

$[H^+] = 1 \times 0.2 = 0.2$ M

$pH = -\log (0.2) = 0.7$

$$H_2SO_4 \longrightarrow 2H^+_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)}$$

1 M ..... 2 M

0.2 M ..... ? M

$[H^+] = 2 \times 0.2 = 0.4$ M

$pH = -\log (0.4) = 0.4$

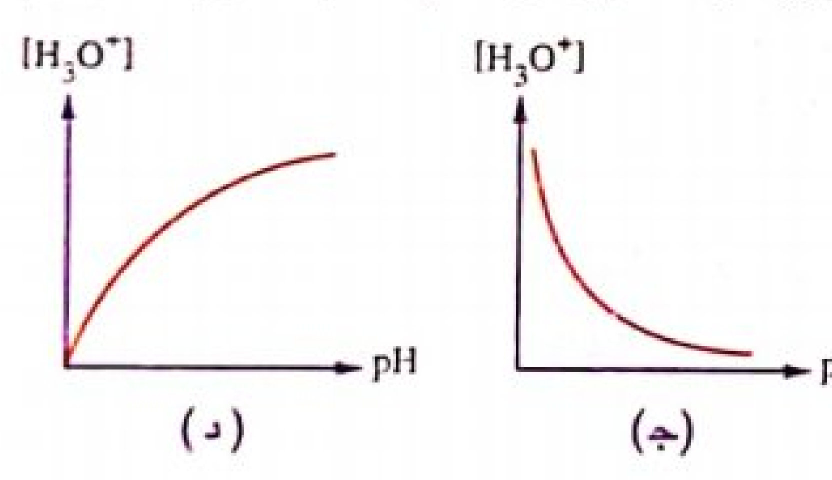
∴ قيمة pH لحمض نيتريك تركيزه 0.2 M أكبر من قيمة pH لحمض كبريتيك تركيزه 0.2 M

يستنتج من ذلك أن حمض الكبريتيك أقوى من حمض النيتريك، عند تساوى تركيزيهما.

مثال 4

اختر الإجابة الصحيحة، مع التفسير :

أيًا من الأشكال البيانية الآتية تعبر عن العلاقة بين $[H_3O^+]$ و pH للمحلول الواحد (عند ثبات درجة الحرارة) ؟



الحل

الشكل (ج) / لأن الزيادة فى $[H_3O^+]$ يتبعها نقص فى قيمة pH للمحلول الواحد،

تبعًا للعلاقة : $pH = -\log [H_3O^+]$

مثال ٥

يتفاعل ملح كربونات الكالسيوم مع حمض الهيدروكلوريك مكونًا غاز CO_2 الذى لا يساعد على الاشتعال :

(١) ما قيمة pH للمحلول الناتج «بفرض عدم ذوبان الغاز الناتج فيه» ؟ مع تعليل إجابتك.

(٢) الشكل المقابل يعبر عن تجربة تم إجراءها باستخدام حمضين مختلفين، هما :

- حمض HCl (1 M)
- حمض CH_3COOH (1 M)

مع أيًا من الحمضين ينطفئ لهب الشمعة سريعًا ؟ مع تعليل إجابتك.

حمض
قطع من $CaCO_3$

الحل

(١) $CaCO_{3(s)} + 2HCl_{(aq)} \longrightarrow CaCl_{2(aq)} + H_2O_{(l)} + CO_{2(g)}$

pH = 7 / لأن محلول $CaCl_2$ الناتج من التفاعل يكون محلول متعادل.

(٢) مع حمض HCl / لأنه حمض قوى تام التأين فيكون معدل تصاعد غاز CO_2 – الذى يعمل على إطفاء لهب الشمعة – أسرع.

العلاقة بين قيمتى (pH) و (pOH) للمحلول الواحد

عند أخذ اللوغاريتم السالب (log–) لطرفى العلاقة المعبرة عن الحاصل الأيونى للماء K_w عند 25°C، فإنها تصبح :

$$-\log K_w = -\log [H^+] + -\log [OH^-] = -\log 1 \times 10^{-14}$$

يمثل – يمثل – يمثل – يساوى

$$pK_w = pH + pOH = 14$$

$$\therefore pH + pOH = 14$$

أداء ذاتى

أكمل الجدول التالى، علمًا بأن $K_w = 1 \times 10^{-14}$ (at 25°C) :

	$[H^+]$	$[OH^-]$	pH	pOH	نوع المحلول
١	1×10^{-11}	1×10^{-3}	11	3	قاعدى
٢	....	1×10^{-5}	....	....	....
٣	....	....	6	....	....
٤	....	....	....	12	....

مثال ١

احسب التركيز المولارى لأيون $[H_3O^+]$ فى كل من :

(١) عصير البرتقال (pH = 3.3).

(٢) عصير الطماطم (pOH = 10).

الحل

(١) $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-3.3} = 5 \times 10^{-4}$ M

(٢) $pH = 14 - pOH$

$pH = 14 - 10 = 4$

$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-4}$ M

خطوات الحل باستخدام الآلة الحاسبة

$[H_3O^+]$ = shift ⟶ log ⟶ – قيمة pH ⟶ =

(١) $[H_3O^+]$ = shift log – 3.3 = 5×10^{-4} M

(٢) $[H_3O^+]$ = shift log – 4 = 10^{-4} M

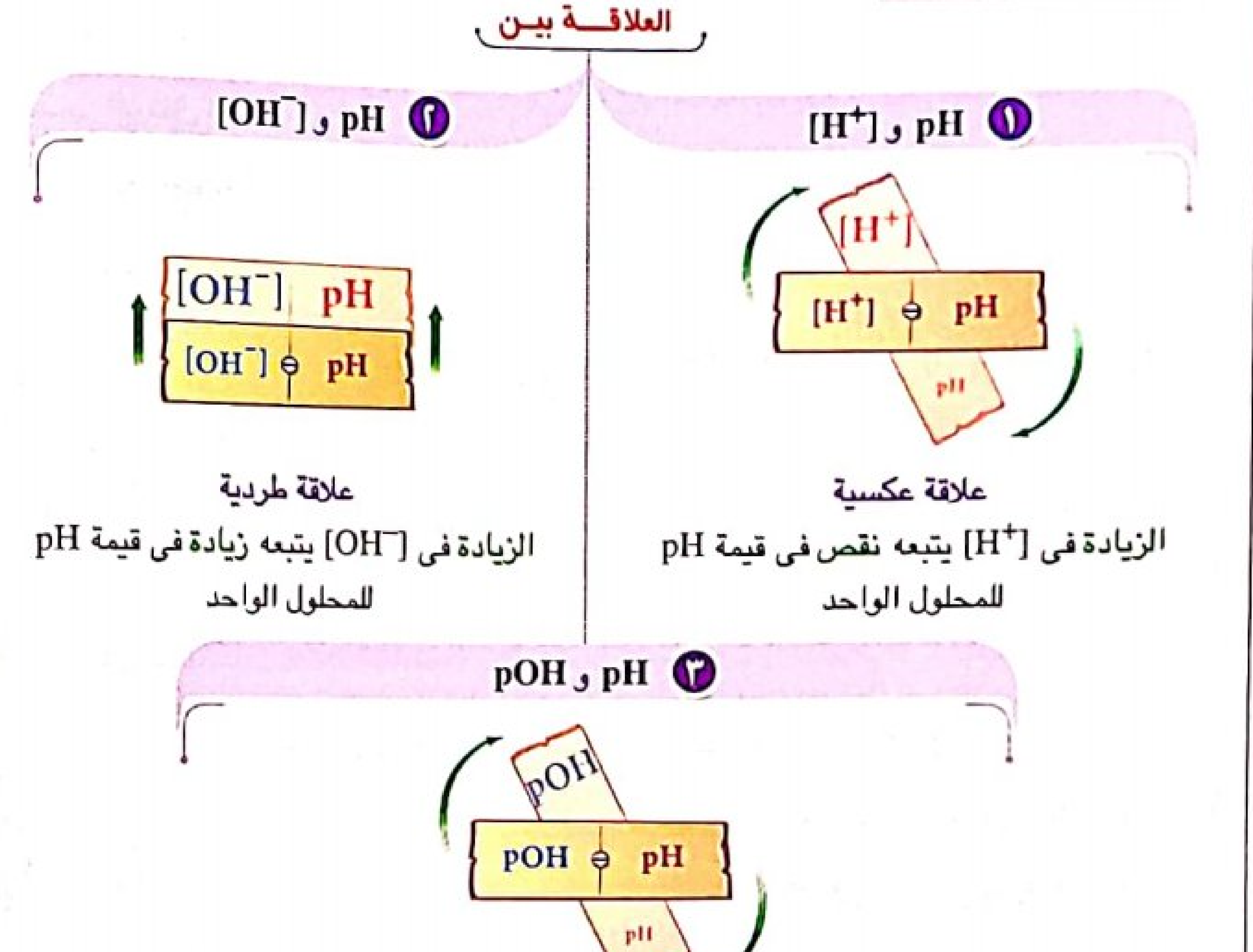
ماذا يحدث لقيمة كل من pH و pOH عند :

(١) إضافة حمض إلى الماء النقى.
يزداد $[H^+]$
وبالتالى تنخفض قيمة pH للمحلول المتكون عن 7 وتزداد قيمة pOH

(٢) إضافة قاعدة إلى الماء النقى.
يزداد $[OH^-]$
وبالتالى تزداد قيمة pH للمحلول المتكون عن 7 وتقل قيمة pOH

حتى يظل
pH + pOH = 14
فى الظروف القياسية

مما سبق يمكن استنتاج أن :



علاقة عكسية

الزيادة فى قيمة pOH يتبعها نقص فى قيمة pH للمحلول الواحد، بحيث يظل مجموعهما مساويًا 14 فى الظروف القياسية

مثال

اختر الإجابة الصحيحة، مع التفسير :

أيًا من الأشكال البيانية الآتية تعبر عن العلاقة بين قيمتى pH و pOH للمحلول الواحد (عند ثبات درجة الحرارة) ؟

(أ) pH / pOH — (ب) pH / pOH — (جـ) pH / pOH — (د) pH / pOH

الحل

الشكل (ب) / لأن الزيادة فى قيمة pOH يتبعها نقص فى قيمة pH لنفس المحلول، بحيث يظل مجموعهما دائمًا مساويًا 14

العلاقة بين قيمتى K_a ، K_b للمحلول الواحد عند ثبات درجة الحرارة

للإيضاح فقط

- يتأين حمض الأسيتيك فى الماء، تبعًا للمعادلة :

$$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$

$$\therefore K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \quad \text{......} (1)$$

- يذوب أيون الأسيتات فى الماء لتكوين حمض الأسيتيك، تبعًا للمعادلة :

$$CH_3COO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COOH_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

$$\therefore K_b = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} \quad \text{......} (2)$$

- بضرب المعادلتين (1) ، (2) :

$$K_aK_b = \frac{\cancel{[CH_3COO^-]}[H_3O^+]}{\cancel{[CH_3COOH]}} \times \frac{\cancel{[CH_3COOH]}[OH^-]}{\cancel{[CH_3COO^-]}}$$

$$K_aK_b = [H_3O^+][OH^-]$$

$$\because K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

$$\therefore K_w = K_aK_b \quad \text{«at 25°C»}$$

مثال 1

يذوب أيون البيكبريتات فى الماء مكونًا أيون الكبريتات، كالتالى :

$$HSO^-_{4(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons SO^{2-}_{4(aq)} + H_3O^+_{(aq)} \qquad K_a = 1.2 \times 10^{-2}$$

ويذوب أيون الكبريتات فى الماء مكونًا أيون البيكبريتات، كالتالى :

$$SO^{2-}_{4(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons HSO^-_{4(aq)} + OH^-_{(aq)} \qquad K_b = ?$$

احسب قيمة K_b لهذا المحلول المائى.

الحل

$$K_w = K_aK_b$$

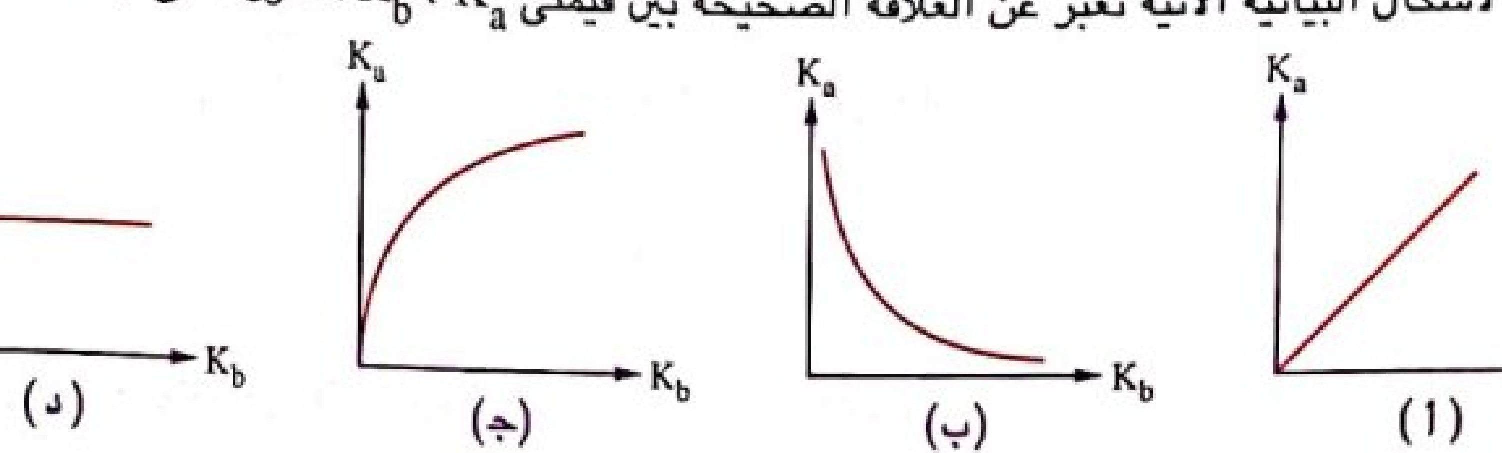
$$1 \times 10^{-14} = 1.2 \times 10^{-2} \times K_b$$

$$K_b = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.2 \times 10^{-2}} = 8.3 \times 10^{-13}$$

مثال ٢

اختر الإجابة الصحيحة، مع التفسير :

أيًا من الأشكال البيانية الآتية تعبر عن العلاقة الصحيحة بين قيمتى K_a ، K_b لمحلول مائى (at 25°C) ؟



الحل

الشكل (ب) / لأن الزيادة فى قيمة K_b يتبعها نقص فى قيمة K_a ، بحيث يظل حاصل ضرب K_a فى K_b مساويًا لقيمة K_w (1×10^{-14}).

ملخص لأهم القوانين :

القاعدة الضعيفة	الحمض الضعيف
درجة التأين (التفكك) α	
$\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{C_b}}$	$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_a}}$
تركيز أيون الهيدروكسيل $[OH^-]$	**تركيز أيون الهيدرونيوم $[H_3O^+]$**
$[OH^-] = \sqrt{K_b \times C_b}$	$[H_3O^+] = \sqrt{K_a \times C_a}$
$[OH^-] = \alpha C_b$	$[H_3O^+] = \alpha C_a$
$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{[H^+]}$	$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{[OH^-]}$
$[OH^-] = 10^{-pOH}$	$[H_3O^+] = 10^{-pH}$

الحاصل الأيونى للماء K_w

$$K_w = [OH^-]\,[H_3O^+] = 1 \times 10^{-14}$$

$$pH + pOH = 14$$

$$K_w = K_a K_b$$

الأس الهيدروكسيلى pOH	الأس الهيدروچينى pH
$pOH = -\log [OH^-]$	$pH = -\log [H_3O^+]$
$pOH = 14 - pH$	$pH = 14 - pOH$

مثال ١

احسب قيمة K_a لمحلول تركيزه 0.01 M من حمض النيتروز HNO_2، علمًا بأن قيمة pH = 2.63

الحل

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-2.63} = 2.3 \times 10^{-3}\ M$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a \times C_a}$$

$$\therefore K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_a} = \frac{(2.3 \times 10^{-3})^2}{0.01} = \mathbf{5.29 \times 10^{-4}}$$

مثال ٢

المعادلة الآتية توضح تأين هيدروكسيد الأمونيوم، تركيزه 0.01 M فى محلوله المائى :

$$NH_4OH_{(aq)} \rightleftharpoons NH^+_{4(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

فإذا كان ثابت تأين القاعدة 1.8×10^{-5}، احسب :

(١) درجة تأين القاعدة.
(٢) تركيز أيون الهيدروكسيل فى المحلول.
(٣) الرقم الهيدروكسيلى للمحلول.
(٤) الرقم الهيدروجينى للمحلول.

الحل

(١) $\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{C_b}} = \sqrt{\frac{1.8 \times 10^{-5}}{0.01}} = \mathbf{0.04}$

(٢) $[OH^-] = \sqrt{K_b \times C_b} = \sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times 0.01} = \mathbf{4 \times 10^{-4}\ M}$

(٣) $pOH = -\log [OH^-] = -\log (4 \times 10^{-4}) = \mathbf{3.4}$

(٤) $\because pH = 14 - pOH \qquad \therefore pH = 14 - 3.4 = \mathbf{10.6}$

مثال ٣

إذا كانت درجة تأين حمض عضوى ضعيف أحادى البروتون تركيزه 0.2 M تساوى 3%
احسب قيمة **pOH** للمحلول.

الحل

$$\alpha = \frac{3}{100} = 0.03$$

$$[H_3O^+] = \alpha\ C_a = 0.03 \times 0.2 = 6 \times 10^{-3}\ M$$

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log (6 \times 10^{-3}) = 2.22$$

$$pOH = 14 - pH = 14 - 2.22 = \mathbf{11.78}$$

ثالثًا التحلل المائى للأملاح (التميؤ)

- **التميؤ (الإماهة)** هى عملية ذوبان الملح فى الماء وتكوين الحمض والقلوى المشتق منهما الملح.
- عملية التميؤ **عكس** عملية التعادل، **لأن فى عملية التميؤ** يذوب الملح فى الماء مكونًا الحمض والقلوى المشتق منهما الملح، بينما فى **عملية التعادل** يتفاعل الحمض مع القلوى مكونًا الملح والماء.

تجربة مفهوم التحلل المائى للأملاح (التميؤ)

الخطوات

- اختبر المحاليل الموجودة فى أنابيب الاختبار الآتية بقطرات من دليل الميثيل البرتقالى.

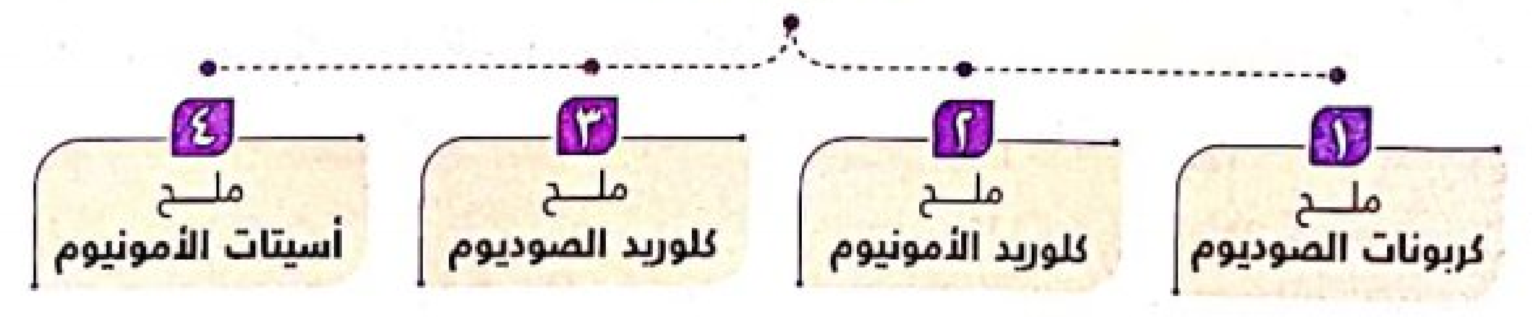
	الملاحظة	الاستنتاج
١ الأنبوبة الأولى : محلول كربونات الصوديوم.	يتلون المحلول باللون الأصفر.	محلول Na_2CO_3 قاعدى.
٢ الأنبوبة الثانية : محلول كلوريد الأمونيوم.	يتلون المحلول باللون الأحمر.	محلول NH_4Cl حامضى.
٣ الأنبوبة الثالثة : محلول كلوريد الصوديوم.	يتلون المحلول باللون البرتقالى.	محلول NaCl متعادل.
٤ الأنبوبة الرابعة : محلول أسيتات (خلات) الأمونيوم.	يتلون المحلول باللون البرتقالى.	محلول CH_3COONH_4 متعادل.

الخواص الحامضية و القاعدية لمحاليل الأملاح المائية

- تتوقف الخاصية الحامضية أو القاعدية للمحلول المائى للملح على قوة كل من الحمض والقاعدة المشتق منهما الملح.

وهو ما سوف يتضح من دراسة التحلل المائى (التميؤ)

للأملاح التالية :



(١) تميؤ ملح كربونات الصوديوم Na_2CO_3

ملح كربونات الصوديوم Na_2CO_3

مشتق من

حمض ضعيف : حمض الكربونيك (H_2CO_3)	قاعدة قوية : هيدروكسيد الصوديوم (NaOH)

$$2NaOH + H_2CO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + 2H_2O$$

وعند ذوبان الملح فى الماء

يتأين الماء بصفته إلكتروليت ضعيف **تبعًا للمعادلة :**

$$2H_2O_{(l)} \rightleftharpoons 2H^+_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)} \quad \ldots\ (1)$$

يتفكك الملح فى الماء **تبعًا للمعادلة :**

$$Na_2CO_{3(s)} \longrightarrow 2Na^+_{(aq)} + CO^{2-}_{3\,(aq)} \quad \ldots\ (2)$$

ونظرًا لأن

أيونات الكربونات السالبة (CO_3^{2-})	أيونات الصوديوم الموجبة (Na^+)
المشتقة من الحمض الضعيف	المشتقة من القاعدة القوية
تميل للاتحاد مع أيونات (H^+) الناتجة من تأين الماء	**لا تميل** للاتحاد مع أيونات (OH^-) الناتجة من تأين الماء
مكونة حمض الكربونيك ...	**لذا لا يتكون** هيدروكسيد الصوديوم ...
لأنه إلكتروليت **ضعيف** غير تام التأين	لأنه إلكتروليت **قوى** تام التأين

وعند جمع المعادلتين (1)، (2) تكون معادلة تميؤ ملح كربونات الصوديوم، كالتالى :

$$Na_2CO_{3(s)} + 2H_2O_{(l)} = H_2CO_{3(aq)} + 2Na^+_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)}$$

- **وتبعًا لقاعدة لوشاتيليه،** فإن الاستهلاك المستمر لأيونات H^+ يؤدى إلى إزاحة التفاعل فى الاتجاه الطردى (اتجاه تأين المزيد من جزيئات الماء)، **وهو ما يترتب عليه** تراكم أيونات الهيدروكسيل السالبة OH^- فى المحلول ويصبح $[OH^-] > [H^+]$ ويكون الرقم الهيدروجينى للمحلول **(pH > 7)**

ملحوظة

المحلول المائى لملح كربونات الصوديوم قلوى التأثير.

$$2H_2O_{(l)} \rightleftharpoons 2H^+_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)}$$

$$Na_2CO_{3(s)} \longrightarrow 2Na^+_{(aq)} + CO^{2-}_{3\,(aq)}$$

$$Na_2CO_{3(s)} + 2H_2O_{(l)} = H_2CO_{3(aq)} + 2Na^+_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)}$$

لتراكم أيونات OH^- القاعدية فى المحلول (pH > 7).

(٢) تميؤ ملح كلوريد الأمونيوم NH_4Cl

ملح كلوريد الأمونيوم NH_4Cl

مشتق من

حمض قوى : حمض الهيدروكلوريك (HCl)	قاعدة ضعيفة : هيدروكسيد الأمونيوم (NH_4OH)

$$NH_4OH + HCl \longrightarrow NH_4Cl + H_2O$$

وعند ذوبان الملح فى الماء

يتأين الماء بصفته إلكتروليت ضعيف **تبعًا للمعادلة :**

$$H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \quad \ldots\ (1)$$

يتفكك الملح فى الماء **تبعًا للمعادلة :**

$$NH_4Cl_{(s)} \longrightarrow NH^+_{4(aq)} + Cl^-_{(aq)} \quad \ldots\ (2)$$

ونظرًا لأن

أيونات الكلوريد (Cl^-)	أيونات الأمونيوم الموجبة (NH_4^+)
المشتقة من الحمض القوى	المشتقة من القاعدة الضعيفة
لا تميل للاتحاد مع أيونات (H^+) الناتجة من تأين الماء	**تميل** للاتحاد مع أيونات (OH^-) الناتجة من تأين الماء
لذا لا يتكون حمض الهيدروكلوريك ...	**مكونة** هيدروكسيد الأمونيوم ...
لأنه إلكتروليت **قوى** تام التأين	لأنه إلكتروليت **ضعيف** غير تام التأين

وعند جمع المعادلتين (1)، (2) تكون معادلة تميؤ ملح كلوريد الأمونيوم، كالتالى :

$$NH_4Cl_{(s)} + H_2O_{(l)} = NH_4OH_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} + H^+_{(aq)}$$

- **وتبعًا لقاعدة لوشاتيليه،** فإن الاستهلاك المستمر لأيونات OH^- يؤدى إلى إزاحة التفاعل فى الاتجاه الطردى (اتجاه تأين المزيد من جزيئات الماء)، وهو ما يترتب عليه تراكم أيونات الهيدروجين الموجبة H^+ فى المحلول ويصبح $[H^+] > [OH^-]$ ويكون الرقم الهيدروجينى للمحلول **(pH < 7)**

ملحوظة

المحلول المائى لملح كلوريد الأمونيوم حامضى التأثير.

$$H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

$$NH_4Cl_{(s)} \longrightarrow NH^+_{4(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

$$NH_4Cl_{(s)} + H_2O_{(l)} = NH_4OH_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} + H^+_{(aq)}$$

لتراكم أيونات H^+ الحامضية فى المحلول (pH < 7).

٣ تميؤ ملح كلوريد الصوديوم NaCl

ملح كلوريد الصوديوم NaCl

مشتـق من

حمض قوى : حمض الهيدروكلوريك (HCl) | **قاعدة قوية :** هيدروكسيد الصوديوم (NaOH)

$$NaOH + HCl \longrightarrow NaCl + H_2O$$

وعند ذوبان الملح فى الماء

يتأين الماء بصفته إلكتروليت ضعيف **تبعًا للمعادلة :**

$$H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \quad .... ①$$

يتفكك الملح فى الماء **تبعًا للمعادلة :**

$$NaCl_{(s)} \longrightarrow Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} \quad .... ②$$

ونظرًا لأن

أيونات الكلوريد (Cl^-) المشتقة من الحمض القوى **لا تميل** للاتحاد مع أيونات (H^+) الناتجة من تأين الماء **لذا لا يتكون** حمض الهيدروكلوريك ...

أيونات الصوديوم الموجبة (Na^+) المشتقة من القاعدة القوية **لا تميل** للاتحاد مع أيونات (OH^-) الناتجة من تأين الماء **لذا لا يتكون** هيدروكسيد الصوديوم ...

لأن كلاهما إلكتروليت **قوى** تام التأين

وعند جمع المعادلتين ① ، ② **تكون معادلة تميؤ ملح كلوريد الصوديوم، كالتالى :**

$$NaCl_{(s)} + H_2O_{(l)} = Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} + H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

∵ عدد أيونات H^+ الكثيرة تكافئ عدد أيونات OH^- الكثيرة فى المحلول

$$\therefore [H^+] = [OH^-]$$

ويكون الرقم الهيدروچينى للمحلول (pH = 7)

ملحوظة

المحلول المائى لملح كلوريد الصوديوم متعادل التأثير.

$$H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

$$NaCl_{(s)} \longrightarrow Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

$$NaCl_{(s)} + H_2O_{(l)} = Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} + H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

لأن تركيز أيونات H^+ الحامضية المرتفع **يكافئ** تركيز أيونات OH^- القاعدية (pH = 7).

٤ تميؤ ملح أسيتات الأمونيوم CH_3COONH_4

ملح أسيتات الأمونيوم CH_3COONH_4

مشتـق من

حمض ضعيف : حمض الأسيتيك (CH_3COOH) | **قاعدة ضعيفة :** هيدروكسيد الأمونيوم (NH_4OH)

$$CH_3COOH + NH_4OH \longrightarrow CH_3COONH_4 + H_2O$$

وعند ذوبان الملح فى الماء

يتأين الماء بصفته إلكتروليت ضعيف **تبعًا للمعادلة :**

$$H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \quad .... ①$$

يتفكك الملح فى الماء **تبعًا للمعادلة :**

$$CH_3COONH_{4(s)} \longrightarrow CH_3COO^-_{(aq)} + NH^+_{4(aq)} \quad .... ②$$

ونظرًا لأن

أيونات الأسيتات السالبة (CH_3COO^-) المشتقة من الحمض الضعيف **تميل** للاتحاد مع أيونات (H^+) الناتجة من تأين الماء **مكونة** حمض الأسيتيك ...

أيونات الأمونيوم الموجبة (NH_4^+) المشتقة من القاعدة الضعيفة **تميل** للاتحاد مع أيونات (OH^-) الناتجة من تأين الماء **مكونة** هيدروكسيد الأمونيوم ...

لأن كلاهما إلكتروليت **ضعيف** غير تام التأين

وعند جمع المعادلتين ① ، ② **تكون معادلة تميؤ ملح أسيتات الأمونيوم، كالتالى :**

$$CH_3COONH_{4(s)} + H_2O_{(l)} = CH_3COOH_{(aq)} + NH_4OH_{(aq)}$$

∵ عدد أيونات H^+ الضئيلة الناتجة عن تأين الحمض الضعيف **تكافئ** عدد أيونات OH^- الضئيلة الناتجة عن تفكك القاعدة الضعيفة فى المحلول

$$\therefore [H^+] = [OH^-]$$

ويكون الرقم الهيدروچينى للمحلول (pH = 7)

ملحوظة

المحلول المائى لملح أسيتات الأمونيوم (CH_3COONH_4) متعادل التأثير.

$$H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

$$CH_3COONH_{4(s)} \longrightarrow CH_3COO^-_{(aq)} + NH^+_{4(aq)}$$

$$CH_3COONH_{4(s)} + H_2O_{(l)} = CH_3COOH_{(aq)} + NH_4OH_{(aq)}$$

لأن تركيز أيونات H^+ الحامضية الضئيل جدًا **يكافئ** تركيز أيونات OH^- القاعدية (pH = 7).

أداء ذاتى

(١) رتب المحاليل الآتية تصاعديًا : $HCl / NH_4Cl / NaCl / Na_2CO_3$

تبعًا لقيمة الأس الهيدروچينى لها، علمًا بأنها متساوية التركيز.

....

(٢) لماذا لا يمكن التميز بين محلول أسيتات الأمونيوم و محلول كلوريد الصوديوم باستخدام الأدلة الكيميائية ؟

....

مثال

قربت ورقتى عباد شمس إحداهما حمراء والأخرى زرقاء مبللتين بالماء من فوهتى أنبوبتى اختبار :

* **الأنبوبة الأولى** : تحتوى على خليط من محلولى كلوريد الأمونيوم وهيدروكسيد الصوديوم الساخن.
* **الأنبوبة الثانية** : تحتوى على خليط من ملح كلوريد الصوديوم وحمض الكبريتيك المركز الساخن.

ما التغير الحادث فى لون ورقتى عباد الشمس لكل أنبوبة ؟ مع التفسير.

الحل

* عند خلط محلولى كلوريد الأمونيوم وهيدروكسيد الصوديوم الساخن يتصاعد غاز النشادر الذى يزرق ورقة عباد الشمس الحمراء المبللة بالماء.

$$NH_4Cl_{(aq)} + NaOH_{(aq)} \xrightarrow{\Delta} NaCl_{(aq)} + H_2O_{(l)} + NH_{3(g)}$$

* عند خلط ملح كلوريد الصوديوم مع حمض الكبريتيك المركز الساخن يتصاعد غاز HCl الذى يحمر ورقة عباد الشمس الزرقاء المبللة بالماء.

$$2NaCl_{(s)} + H_2SO_{4(l)} \longrightarrow Na_2SO_{4(aq)} + 2HCl_{(g)}$$

رابعًا حاصل الإذابة

* كل ملح صلب له حد معين للذوبان فى الماء – عند درجة حرارة معينة – وعند الوصول إلى هذا الحد، تنشأ حالة اتزان ديناميكى بين الجزء غير المذاب من الملح الصلب وبين الأيونات الناتجة عن تفككه، ويوصف هذا المحلول حينئذ **بالمحلول المشبع**، ويعرف تركيزه عند درجة حرارة معينة **بدرجة الذوبان.**
* **المحلول المشبع** هو المحلول الذى تكون المادة المذابة فيه، فى حالة اتزان ديناميكى مع المادة غير المذابة.
* **درجة الذوبان** هى تركيز المحلول المشبع من الملح شحيح الذوبان عند درجة حرارة معينة.
* **ومدى ذوبانية الأملاح الصلبة فى الماء واسع جدًا، فهناك :**

مواد شرهة الذوبان فى الماء	مواد شحيحة الذوبان فى الماء
مثل ملح نترات البوتاسيوم ذوبانيته تساوى 31.6 g/100 mL (at 20°C)	مثل ملح كلوريد الفضة ذوبانيته تساوى 0.0016 g/100 mL (at 20°C)

* ولكل ملح من الأملاح شحيحة الذوبان فى الماء مقدار ثابت (at 25°C) يعبر عن مدى ذوبانيته، يُعرف بحاصل الإذابة K_{sp}

تطبيق حاصل إذابة ملح بروميد الرصاص (II) $PbBr_2$ فى الماء.

* عند رج كمية من ملح بروميد الرصاص (II) $PbBr_2$ – شحيح الذوبان فى الماء – فإن كمية ضئيلة منه سوف تذوب فى الماء، **ويعبر عن عملية التفكك غير التام الحادث بالمعادلة التالية :**

$$PbBr_{2(s)} \rightleftharpoons Pb^{2+}_{(aq)} + 2Br^-_{(aq)}$$

* **وبتطبيق قانون فعل الكتلة، فإن ثابت اتزان هذه العملية يعبر عنه، كالتالى :** $K_c = [Pb^{2+}][Br^-]^2$
* **ويلاحظ** عدم كتابة $[PbBr_2]$ فى العلاقة السابقة، **لأن** بروميد الرصاص (II) مادة صلبة، **لا يتغير تركيزها بتغير** كميتها ونظرًا لأن ملح بروميد الرصاص (II) شحيح الذوبان فى الماء، فإنه يستبدل K_c بـ K_{sp}
* **لتكتب على الصورة المقابلة :**

$$K_{sp} = [Pb^{2+}][Br^-]^2$$

* **حاصل الإذابة K_{sp}** هو حاصل ضرب تركيز أيونات مركب أيونى شحيح الذوبان مقدرة بوحدة (mol/L) (كلٍ مرفوع لأس يساوى عدد مولات الأيونات فى معادلة التفاعل الموزونة)، والتى تتواجد فى حالة اتزان مع محلولها المشبع.
* وبما أن قيمة حاصل الإذابة K_{sp} تمثل حالة من حالات ثابت الاتزان، فإن قيمتها للملح الواحد تتغير بتغير درجة الحرارة.
* **ويلاحظ أنه** ... كلما **قلت** قيمة المقدار K_{sp} كلما كانت قابلية الملح للذوبان **أقل** «أى يسهل ترسبه» **والعكس صحيح.**

مثال ١

إذا تم إضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم لمحلول يحتوى على كاتيونات Fe^{3+} ، Fe^{2+}

فأيهما يترسب أولًا ؟ مع التفسير.

علمًا بأن حاصل الإذابة لمركب $Fe(OH)_3$ يساوى 2.6×10^{-39} ولمركب $Fe(OH)_2$ يساوى 4.9×10^{-17}

الحل

يترسب هيدروكسيد الحديد (III) أولًا / **لصغر** قيمة K_{sp} له مقارنةً بقيمتها بالنسبة لهيدروكسيد الحديد (II).

مثال ٢

رتب الأملاح المقابلة تنازليًا حسب ذوبانها فى الماء :

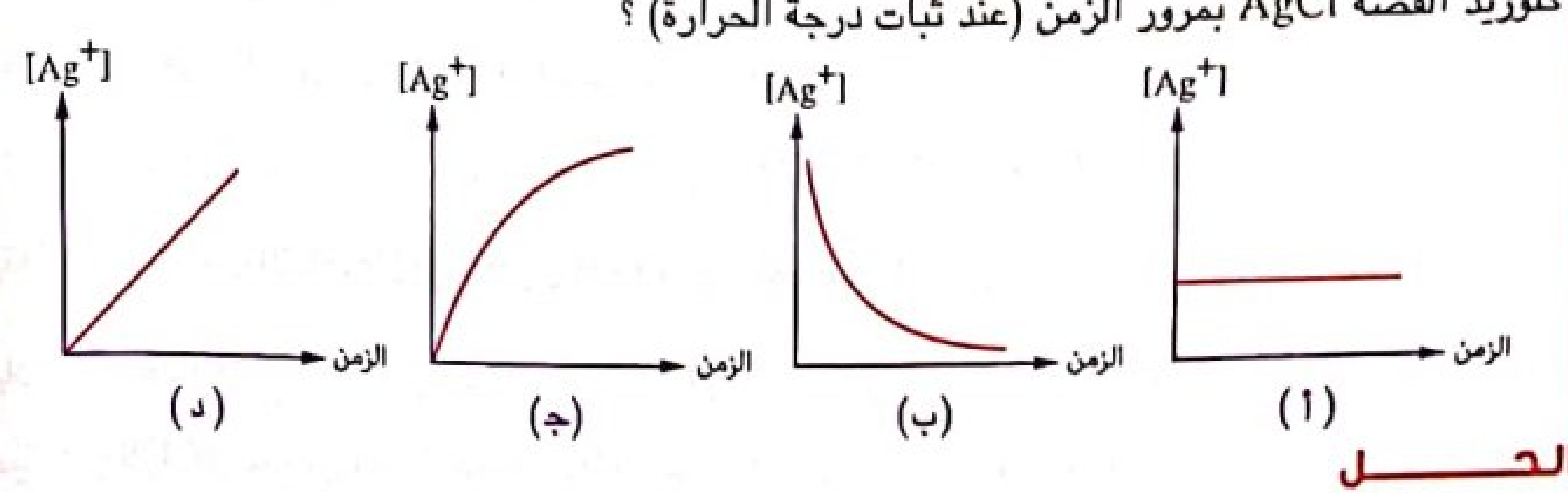
الملح	CuS	Bi_2S_3	AgBr
K_{sp}	6×10^{-37}	2×10^{-78}	5.4×10^{-13}

الحل

∵ قابلية الملح للذوبان فى الماء تزداد بزيادة قيمة K_{sp} له. ∴ **ذوبانية :** $AgBr > CuS > Bi_2S_3$

مثال ٣

اختر الإجابة الصحيحة، مع التفسير : أيًا من الأشكال البيانية الآتية يعبر عن $[Ag^+]$ فى المحلول المشبع من كلوريد الفضة AgCl بمرور الزمن (عند ثبات درجة الحرارة) ؟



الحل

الشكل (أ) / لثبات $[Ag^+]$ حيث يكون فى حالة اتزان ديناميكى مع المادة غير المذابة عند نفس درجة الحرارة.

مثال ٤

اختر الإجابة الصحيحة، مع التفسير :

الشكل البيانى المقابل يعبر عن التغير الحادث فى تركيزى كل من أنيون اليوديد وكاتيون الرصاص (II) عند التأثير بمؤثر خارجى على المحلول المشبع من PbI_2 عند الزمن t_1، ما هذا المؤثر الخارجى ؟

التركيز — $[I^-]$ — $[Pb^{2+}]$ — t_1 — الزمن

(أ) إضافة المزيد من PbI_2 (ب) زيادة حجم وعاء التفاعل.

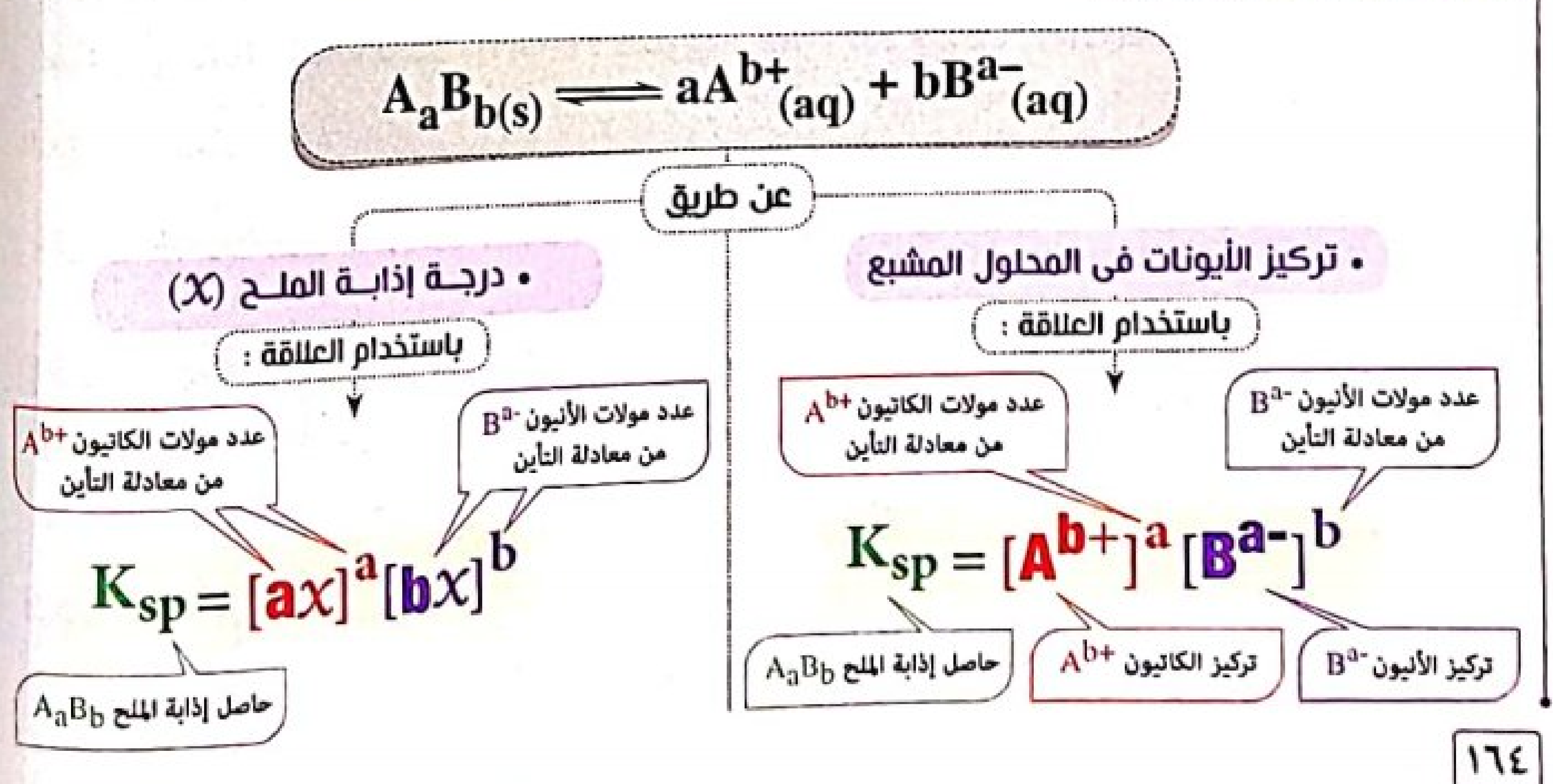
(جـ) تبخير الماء. (د) رفع درجة الحرارة.

الحل

الاختيار (د) / **لأن** تركيز أيونات الملح (قابلية الأملاح للذوبان فى الماء) تزداد برفع درجة حرارة المحلول.

حساب حاصل إذابة ملح شحيح الذوبان بدلالة معادلة عملية تأينه

إذا كان لدينا ملح شحيح الذوبان فى الماء صيغته الجزيئية A_aB_b، فإنه يمكن إيجاد حاصل إذابته بدلالة معادلة تفككه، كالتالى :



مثال ١

احسب حاصل الإذابة K_{sp} (at 25°C) لملح فوسفات الكالسيوم $Ca_3(PO_4)_2$

علمًا بأن : * تركيز أيون الكالسيوم 2×10^{-8} M

* تركيز أيون الفوسفات 1×10^{-3} M

الحل

$$Ca_3(PO_4)_{2(s)} \rightleftharpoons 3Ca^{2+}_{(aq)} + 2PO^{3-}_{4(aq)}$$

$$\therefore K_{sp} = [Ca^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2$$

$$= (2 \times 10^{-8})^3 \times (1 \times 10^{-3})^2$$

$$= \mathbf{8 \times 10^{-30}}$$

مثال ٢

احسب حاصل الإذابة K_{sp} (at 25°C) لملح بروميد الرصاص $PbBr_2$

علمًا بأن : درجة إذابته 1.04×10^{-2} M

الحل

$$PbBr_{2(s)} \rightleftharpoons Pb^{2+}_{(aq)} + 2Br^-_{(aq)}$$

$$X\,M \qquad (2X)\,M$$

$$\therefore K_{sp} = [Pb^{2+}][Br^-]^2 = (X)(2X)^2$$

$$= (1.04 \times 10^{-2}) \times (2 \times 1.04 \times 10^{-2})^2$$

$$\simeq \mathbf{4.5 \times 10^{-6}}$$

مثال ٣

احسب **قيمة حاصل الإذابة** لملح كلوريد الفضة AgCl، علمًا بأن درجة ذوبانه فى الماء عند درجة حرارة معينة تساوى 1×10^{-5} mol/L

الحل

$$AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

$$X\,M \qquad X\,M$$

$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-] = (X)(X) = (1 \times 10^{-5}) \times (1 \times 10^{-5}) = \mathbf{10^{-10}}$$

مثال ٤

احسب **قيمة حاصل الإذابة** لملح كبريتات الفضة Ag_2SO_4، إذا علمت أن درجة ذوبانه فى الماء تساوى 1.4×10^{-2} M عند درجة حرارة معينة.

الحل

$$Ag_2SO_{4(s)} \rightleftharpoons 2Ag^+_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)}$$

$$(2X)\,M \qquad X\,M$$

$$K_{sp} = [Ag^+]^2 [SO_4^{2-}] = (2X)^2 (X)$$

$$= (2 \times 1.4 \times 10^{-2})^2 \times (1.4 \times 10^{-2}) = \mathbf{1.0976 \times 10^{-5}}$$

مثال ٥

احسب $[Ba^{2+}]$ فى المحلول المشبع من كبريتات الباريوم، علمًا بأن حاصل إذابته 1.1×10^{-10}، عند درجة حرارة معينة.

الحل

$$BaSO_{4(s)} \rightleftharpoons Ba^{2+}_{(aq)} + SO^{2-}_{4\,(aq)}$$

$$K_{sp} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$$

∵ عدد مولات Ba^{2+} = عدد مولات SO_4^{2-} «من معادلة التفاعل» مع ثبوت حجم المحلول.

$$\therefore [Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}]$$

$$\therefore K_{sp} = [Ba^{2+}]^2 = 1.1 \times 10^{-10}$$

$$\therefore [Ba^{2+}] = \sqrt{1.1 \times 10^{-10}} = \mathbf{1.05 \times 10^{-5}\ M}$$

مثال ٦

احسب درجة إذابة كبريتات الفضة Ag_2SO_4 فى الماء، إذا علمت أن حاصل الإذابة K_{sp} يساوى 1.0976×10^{-5}

الحل

$$Ag_2SO_{4(s)} \rightleftharpoons 2Ag^+_{(aq)} + SO^{2-}_{4\,(aq)}$$

$$(2X)\ M \qquad X\ M$$

$$K_{sp} = [Ag^+]^2[SO_4^{2-}] = (2X)^2(X) = 1.0976 \times 10^{-5}$$

$$4X^3 = 1.0976 \times 10^{-5}$$

«درجة إذابة Ag_2SO_4» $X = \sqrt[3]{\frac{1.0976 \times 10^{-5}}{4}} = \mathbf{1.4 \times 10^{-2}\ M}$

مثال ٧

طبقًا للتفاعل :

$$Cu(NO_3)_{2(aq)} + 2NaIO_{3(aq)} \longrightarrow 2NaNO_{3(aq)} + Cu(IO_3)_{2(s)}$$

وضح بالحسابات الكيميائية هل يتكون راسب من $Cu(IO_3)_2$ عند خلط 90 mL من محلول $Cu(NO_3)_2$ تركيزه 0.01 M مع 10 mL من محلول $NaIO_3$ تركيزه 0.01 M

علمًا بأن حاصل إذابة ملح $Cu(IO_3)_2$ يساوى 6.9×10^{-8}

الحل

عدد المولات = التركيز (M) × الحجم (L)

عدد مولات $Cu(NO_3)_2 = 0.09 \times 0.01 = 9 \times 10^{-4}$ mol

عدد مولات $(NaIO_3) = 0.01 \times 0.01 = 1 \times 10^{-4}$ mol

حجم الخليط $(V) = 90 + 10 = 100$ mL $= 0.1$ L

التركيز = $\frac{\text{عدد المولات (mol)}}{\text{الحجم (L)}}$

$$Cu(NO_3)_2 \longrightarrow Cu^{2+} + 2NO_3^-$$

1 mol — 1 mol

$$[Cu(NO_3)_2] = [Cu^{2+}] = \frac{9 \times 10^{-4}}{0.1} = 9 \times 10^{-3}\ M$$

$$NaIO_3 \longrightarrow Na^+ + IO_3^-$$

1 mol — 1 mol

$$[NaIO_3] = [IO_3^-] = \frac{1 \times 10^{-4}}{0.1} = 1 \times 10^{-3}\ M$$

$$Cu(IO_3)_{2(s)} \rightleftharpoons Cu^{2+}_{(aq)} + 2IO^-_{3(aq)}$$

$$\because [Cu^{2+}][IO_3^-]^2 = (9 \times 10^{-3}) \times (1 \times 10^{-3})^2 = 9 \times 10^{-9}$$

$$\because K_{sp} = 6.9 \times 10^{-8}$$

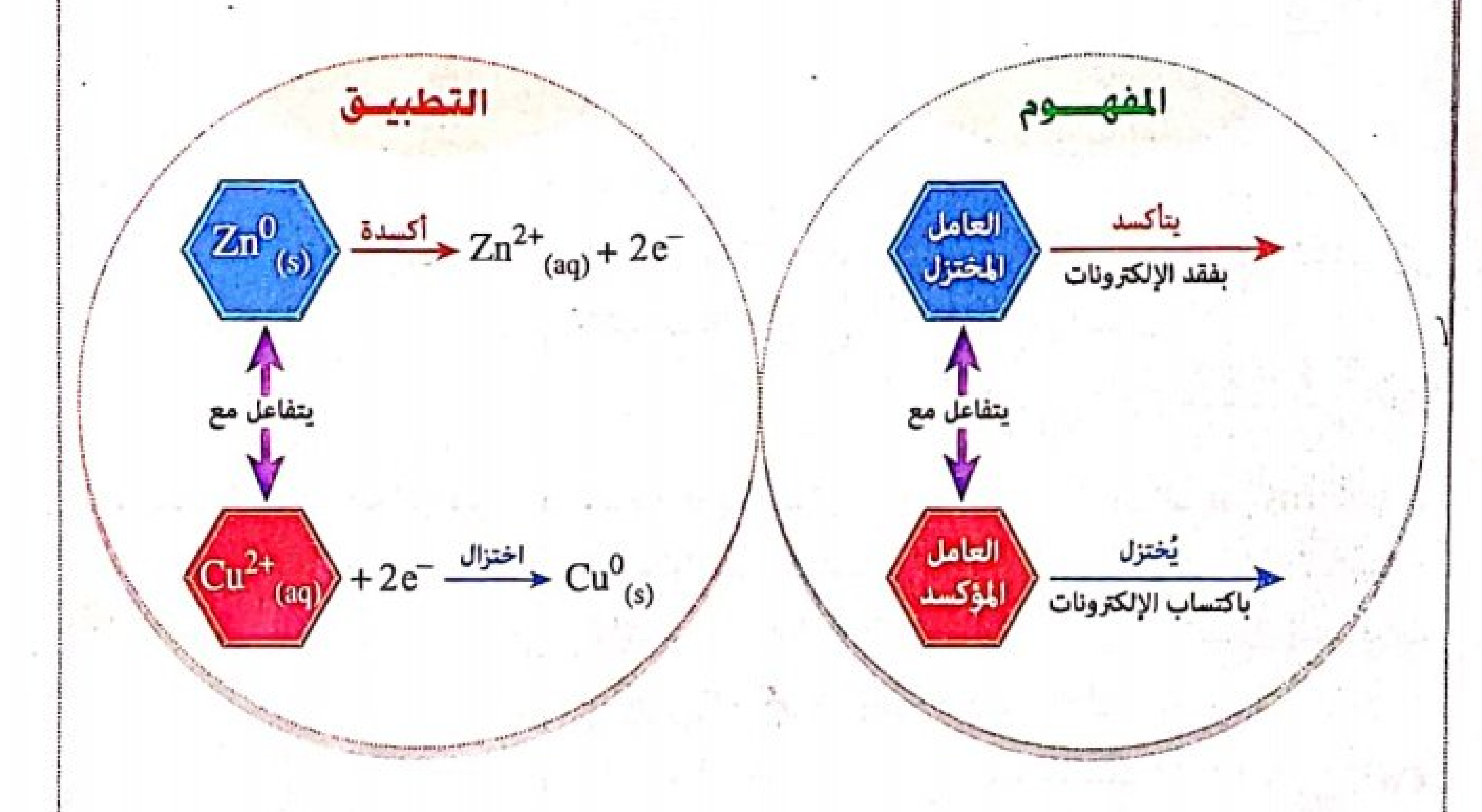
∴ **لا يتكون راسب** / لأن قيمة $[Cu^{2+}][IO_3^-]^2 < K_{sp}$.

الباب 4

الكيمياء الكهربية

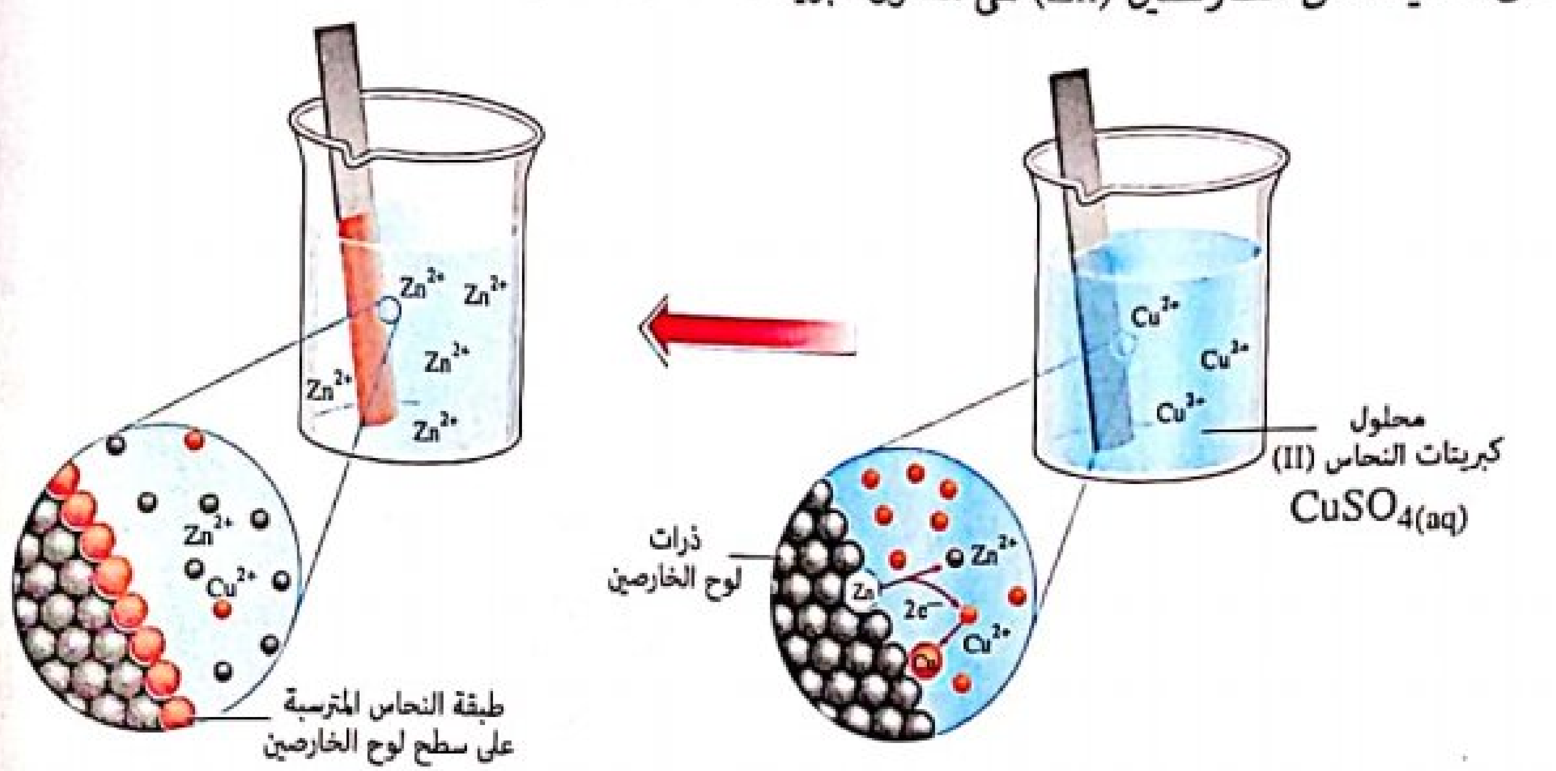
علم الكيمياء الكهربية

- تعتبر الطاقة الكهربية من أهم صور الطاقة وأكثرها صداقة للبيئة.
- ويعرف العلم الذى يهتم بدراسة التحول المتبادل بين الطاقة الكيميائية والطاقة الكهربية من خلال تفاعلات الأكسدة والاختزال **بعلم الكيمياء الكهربية**.
- **تفاعلات الأكسدة والاختزال** هى تفاعلات كيميائية تنتقل فيها الإلكترونات من أحد المواد المتفاعلة إلى المادة الأخرى الداخلة معها فى التفاعل الكيميائى..



تجربة : تفاعل أكسدة و اختزال

- أغمس صفيحة من الخارصين (Zn) فى محلول كبريتات النحاس (II) $CuSO_4$ أزرق اللون ... **ماذا تلاحظ؟**



الملاحظة	الاستنتاج
١ يتآكل سطح لوح الخارصين.	تحدث عملية أكسدة Oxidation لذرات الخارصين $Zn_{(s)}$ فتتحول إلى كاتيونات خارصين $Zn^{2+}_{(aq)}$ تذوب فى المحلول. $Zn^0_{(s)} \xrightarrow{Oxidation} Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$ ....①
٢ تترسب طبقة من النحاس على سطح لوح الخارصين.	تحدث عملية اختزال Reduction لكاتيونات النحاس (II) الموجودة فى محلول كبريتات النحاس (II) $Cu^{2+}_{(aq)}$ – باكتساب الإلكترونات الناتجة عن عملية أكسدة الخارصين – فتتحول إلى ذرات نحاس $Cu_{(s)}$ تترسب على سطح لوح الخارصين. $Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \xrightarrow{Reduction} Cu^0_{(s)}$ ....②
٣ تقل درجة لون محلول كبريتات النحاس (II) الأزرق تدريجيًا، حتى يصبح عديم اللون.	يقل تركيز كاتيونات النحاس (II) $Cu^{2+}_{(aq)}$ فى المحلول تدريجيًا، فى نفس الوقت الذى يزداد فيه تركيز كاتيونات الخارصين $Zn^{2+}_{(aq)}$

- وبجمع المعادلتين ① ، ② معًا نحصل على معادلة تفاعل الأكسدة والاختزال التلقائى الحادث :

$$Zn^0_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + Cu^0_{(s)}$$

(أكسدة Oxidation : $Zn^0 \rightarrow Zn^{2+}$ ، اختزال Reduction : $Cu^{2+} \rightarrow Cu^0$)

ملحوظة

يختفى اللون الأزرق لمحلول كبريتات النحاس (II) عند وضع لوح من الخارصين فيه،
لإحلال الخارصين محل النحاس فى محلول كبريتات النحاس (II) الأزرق – من خلال تفاعل الأكسدة والاختزال – مكونًا محلول كبريتات الخارصين عديم اللون.

$$\underset{\text{(أزرق اللون)}}{Zn_{(s)} + CuSO_{4(aq)}} \longrightarrow \underset{\text{(عديم اللون)}}{ZnSO_{4(aq)} + Cu_{(s)}}$$

الخلايا الكهربية

- هناك تفاعلات أكسدة واختزال، تكون مصحوبة بانطلاق أو امتصاص طاقة تتم داخل أنظمة خاصة، تعرف باسم **الخلايا الكهربية**.

تتفق جميع الخلايا الكهربية فيما يلى :

١ تتكون من قطبين، هما :
- **الأنود :** وهو القطب الذى تنتقل الإلكترونات من على سطحه (تحدث له أو عنده عملية أكسدة).
- **الكاثود :** وهو القطب الذى تنتقل الإلكترونات إلى سطحه (تحدث عنده عملية اختزال).

٢ ينتقل فيها التيار الكهربى، نتيجة لحركة :
- الإلكترونات فى السلك الخارجى (الموصل المعدنى).
- الأيونات فى الإلكتروليت.

بحيث تتحرك :
- الأنيونات (الأيونات السالبة) : باتجاه الأنود.
- الكاتيونات (الأيونات الموجبة) : باتجاه الكاثود.

الإلكتروليتات هى محاليل الأملاح أو الأحماض أو القواعد أو مصاهير الأملاح أو الأكاسيد الموصلة للتيار الكهربى.

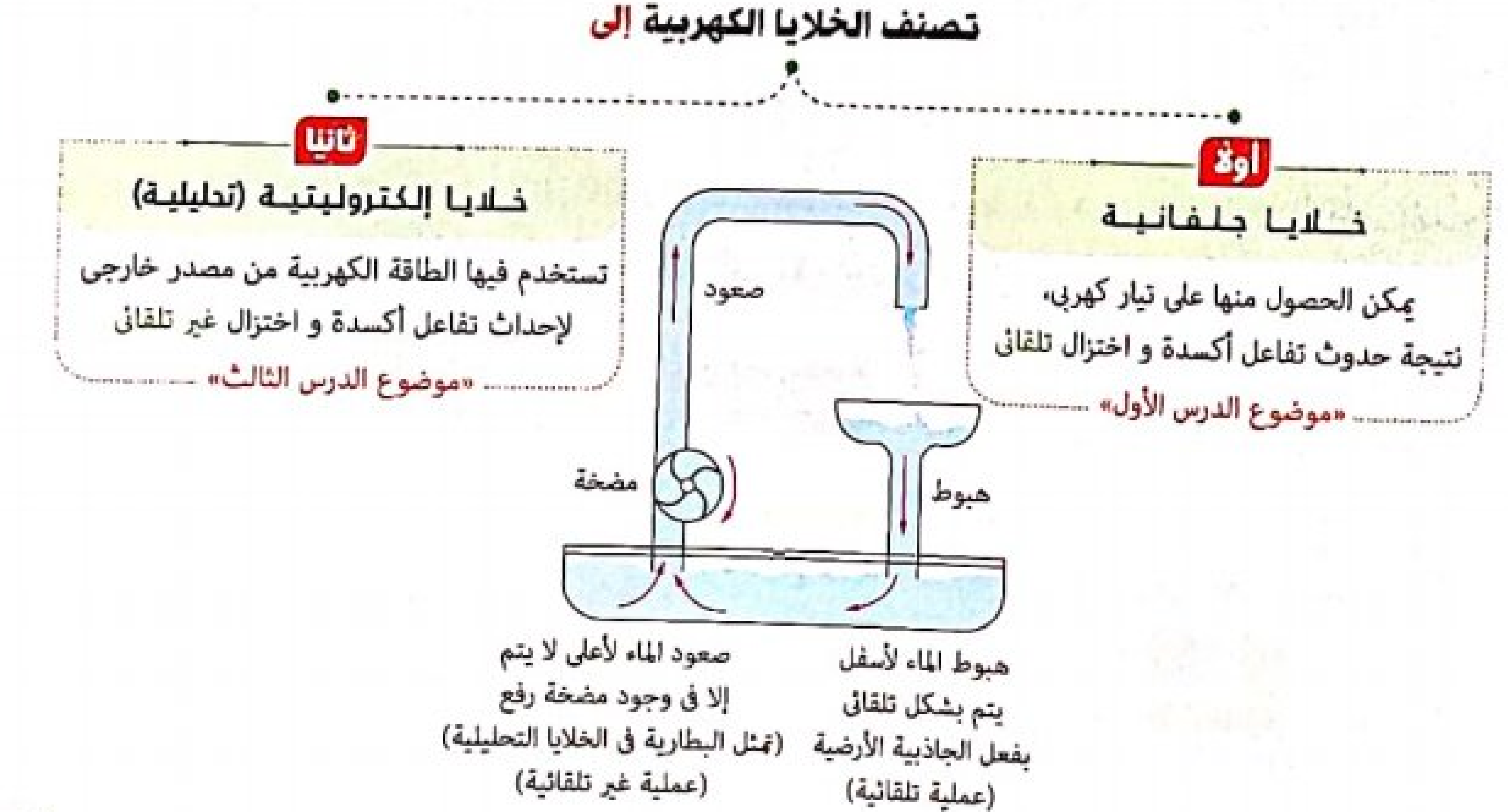
حركة الإلكترونات – e^- – e^- – حاجز مسامى – الأنود – الكاثود – حركة الأنيونات – حركة الكاتيونات

ينتقل التيار الكهربى فى الخلايا الكهربية نتيجة لحركة الإلكترونات والأيونات

تصنف الخلايا الكهربية إلى

أولًا : خلايا جلفانية
يمكن الحصول منها على تيار كهربى، نتيجة حدوث تفاعل أكسدة و اختزال تلقائى
«موضوع الدرس الأول»

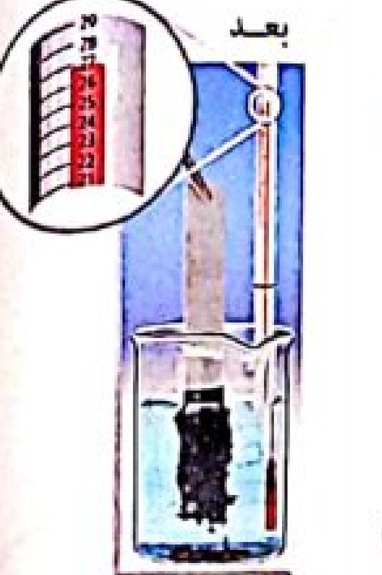
ثانيًا : خلايا إلكتروليتية (تحليلية)
تستخدم فيها الطاقة الكهربية من مصدر خارجى لإحداث تفاعل أكسدة و اختزال غير تلقائى
«موضوع الدرس الثالث»



أولاً الخلايا الجلفانية

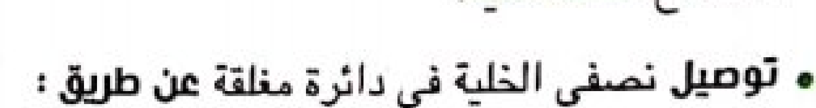
- يُصاحب تفاعل الخارصين مع محلول كبريتات النحاس (II) انطلاق طاقة حرارية :

$$Zn_{(s)} + CuSO_{4(aq)} \longrightarrow ZnSO_{4(aq)} + Cu_{(s)}$$
$$\Delta H = -217.6 \text{ kJ/mol}$$

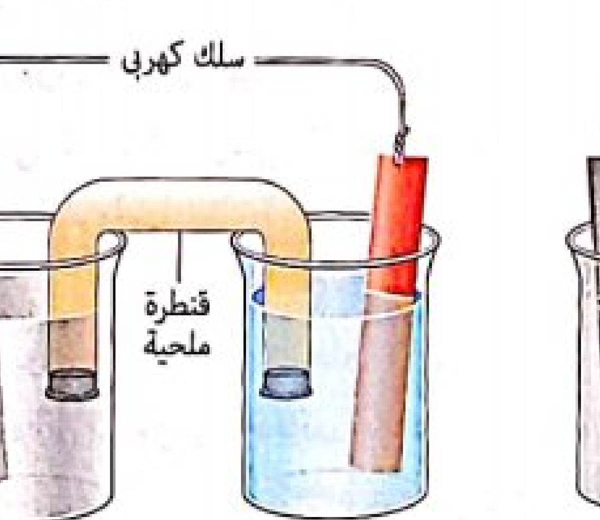
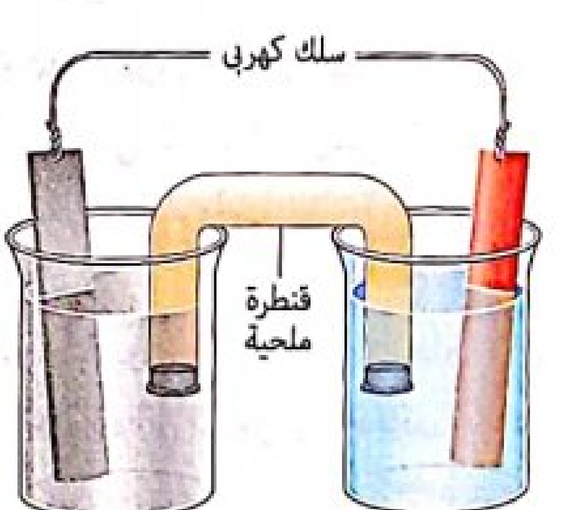


تفاعل الخارصين مع محلول كبريتات النحاس (II) طارد للحرارة

- ولتحويل الطاقة الحرارية المنطلقة إلى طاقة كهربية يلزم عمل ما يلى :
  - **فصل** التفاعل الحادث إلى نصفى تفاعل (تفاعل أكسدة و تفاعل اختزال) فى مكانين منفصلين عن بعضهما، يطلق على كل منهما مصطلح نصف خلية.
  - **توصيل** نصفى الخلية فى دائرة مغلقة عن طريق :



  - قنطرة ملحية (أو حاجز مسامى) تصل بين محلولى نصفى الخلية.
  - سلك كهربى يصل بين قطبى نصفى الخلية.

خلية جلفانية

- ويُعرف هذا النوع (النظام) من الخلايا الكهربية باسم الخلايا الجلفانية وهى نوع من الخلايا الكهربية، يمكن الحصول منها على تيار كهربى، نتيجة حدوث تفاعل (أكسدة - اختزال) تلقائى.

خلية دانيال كأبسط نموذج للخلايا الجلفانية

تتركب خلية دانيال من :





أ نصف خلية الخارصين القياسية

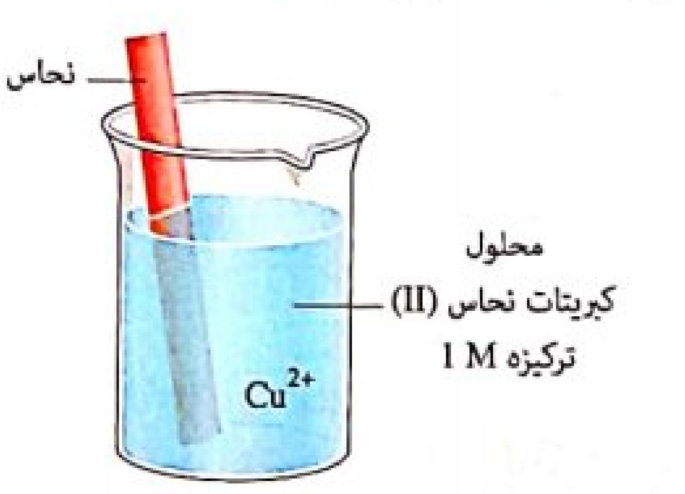
- تتكون نصف خلية الخارصين القياسية من وعاء به لوح (قطب) من الخارصين $Zn_{(s)}$ مغمور جزئيًا فى محلول مائى من أحد أملاح الخارصين (أى محلول يحتوى على كاتيونات الخارصين $(Zn^{2+}_{(aq)}$ تركيزه 1 M عند درجة حرارة 25°C

خارصين
محلول كبريتات خارصين تركيزه 1 M
Zn^{2+}

نصف خلية الخارصين القياسية

ب نصف خلية النحاس القياسية

- تتكون نصف خلية النحاس القياسية من وعاء به لوح (قطب) من النحاس $Cu_{(s)}$ مغمور جزئيًا فى محلول مائى من أحد أملاح النحاس (II) (أى محلول يحتوى على كاتيونات النحاس (II) $(Cu^{2+}_{(aq)}$ تركيزه 1 M عند درجة حرارة 25°C

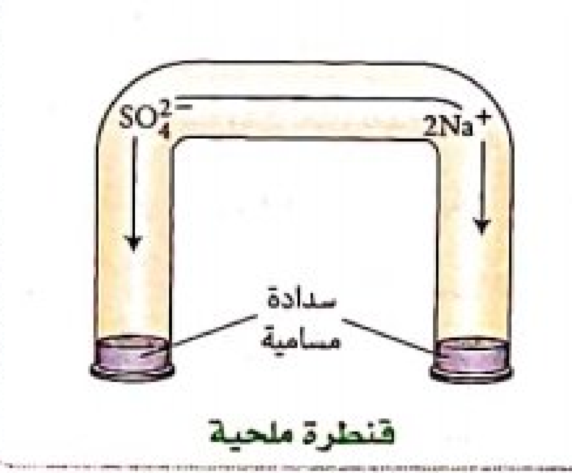


نصف خلية النحاس القياسية

ج القنطرة الملحية

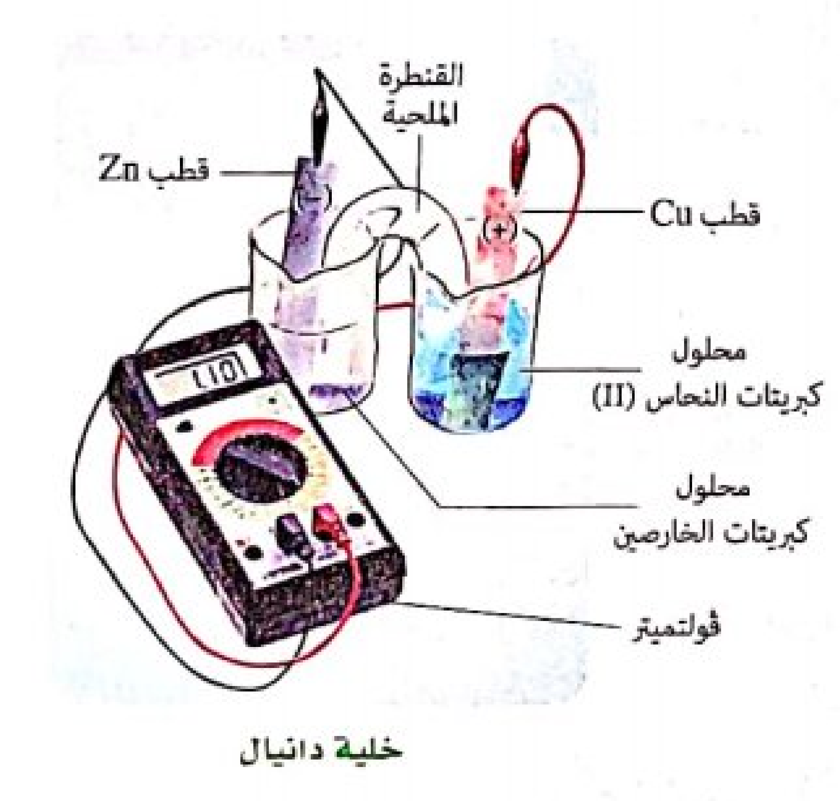


- تتركب القنطرة الملحية من أنبوبة زجاجية على هيئة حرف U مقلوب، وتملأ بمحلول إلكتروليتى مثل كبريتات الصوديوم Na_2SO_4 مذاب فى مادة چيلاتينية.
- ولا تتفاعل أيونات هذا المحلول الإلكتروليتى مع أيونات محلولى نصفى الخلية، ولا مع قطبيها.



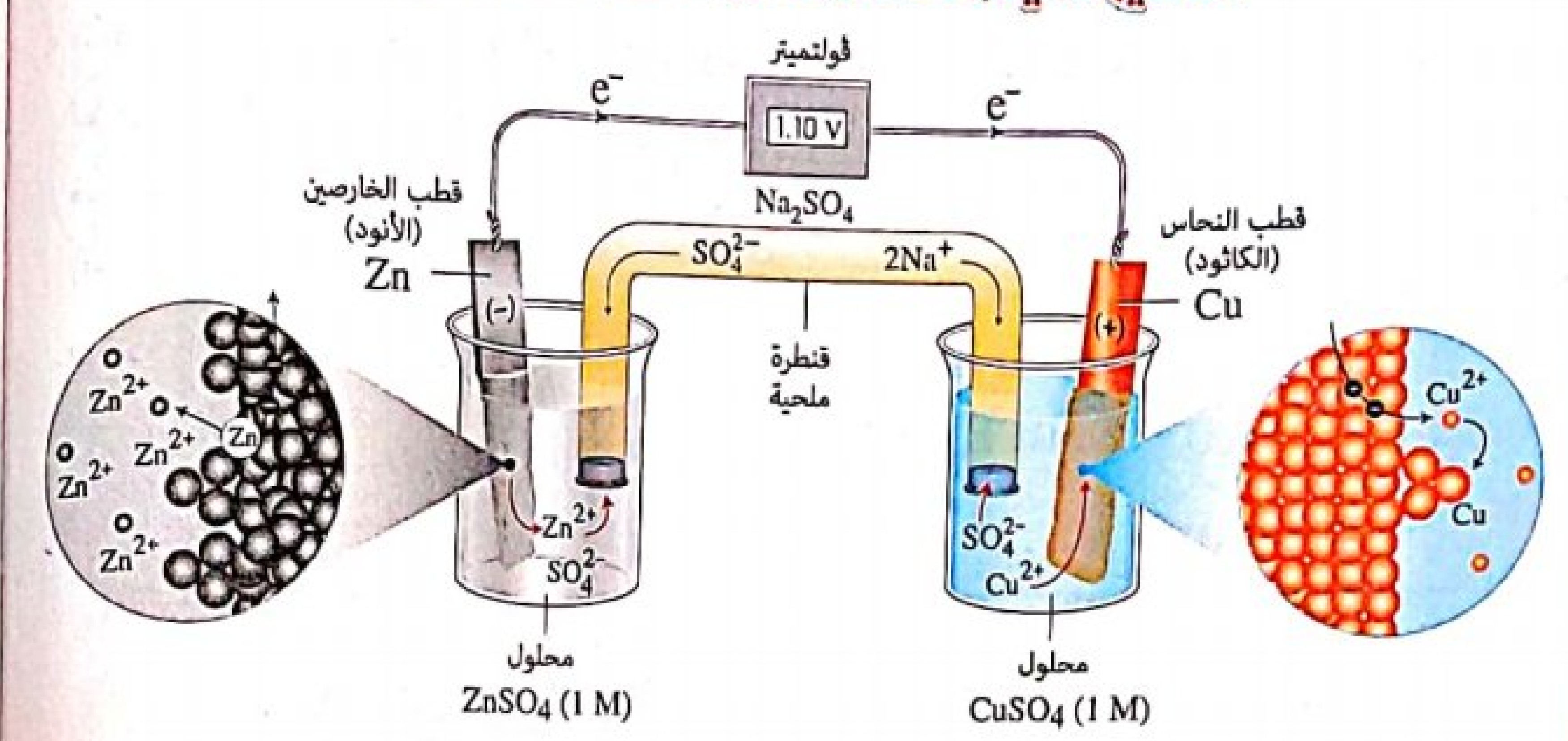
قنطرة ملحية

- نصفى الخلية (أ) ، (ب)، لا يمكن الحصول من أيًا منهما منفردًا على تيار كهربى، **لأن** كل منهما يعمل كدائرة مفتوحة، لا تسرى الإلكترونات منها أو إليها.
- **وللحصول منهما على تيار كهربى، يتم توصيل كل من :**
  - قطب الخارصين الموجود فى نصف خلية الخارصين بقطب النحاس الموجود فى نصف خلية النحاس بسلك معدنى.
  - محلول كبريتات الخارصين الموجود فى نصف خلية الخارصين بمحلول كبريتات النحاس (II) الموجود فى نصف خلية النحاس بواسطة قنطرة ملحية أو حاجز مسامى.



خلية دانيال

تفسير ما يحدث عند غلق الدائرة الكهربية



عند توصيل نصفى الخلية وتكوين خلية جلفانية كاملة، يحدث ما يلى :

١ فى نصف خلية الخارصين

تتأكسد ذرات لوح الخارصين مكونة كاتيونات خارصين $Zn^{2+}_{(aq)}$، تذوب فى محلول كبريتات الخارصين

$$Zn^0_{(s)} \xrightarrow{\text{Oxidation}} Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \quad \cdots ①$$

لذا يطلق على :

- نصف خلية الخارصين : مصطلح نصف خلية الأنود.
- قطب الخارصين : مصطلح الأنود (المصعد) وهو يمثل القطب السالب فى هذه الخلية، **لتراكم الإلكترونات الناتجة عن عملية الأكسدة على سطحه.**

٢ تنتقل الإلكترونات

فى صورة تيار كهربى فى السلك الخارجى من قطب الخارصين إلى قطب النحاس

٣ فى نصف خلية النحاس

تنتقل كاتيونات النحاس (II) $Cu^{2+}_{(aq)}$ الموجودة فى محلول نصف خلية النحاس نحو قطب النحاس، لتكتسب الإلكترونات الناتجة عن عملية الأكسدة، **فتُختزل** إلى ذرات نحاس، تترسب على قطب النحاس

$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \xrightarrow{\text{Reduction}} Cu^0_{(s)} \quad \cdots ②$$

لذا يطلق على :

- نصف خلية النحاس : مصطلح نصف خلية الكاثود.
- قطب النحاس : مصطلح الكاثود (المهبط) وهو يمثل القطب الموجب فى هذه الخلية.

وبجمع التفاعلين ① ، ② نحصل على معادلة التفاعل الكلى الحادث فى خلية دانيال، وهى :

$$Zn^0_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + Cu^0_{(s)}$$

(Oxidation : $Zn^0 \rightarrow Zn^{2+}$ ، Reduction : $Cu^{2+} \rightarrow Cu^0$)

٤ وباستمرار حدوث تفاعلى نصفى الخلية

الأنود (Zn) — الكاثود (Cu)

بعد فترة من مرور التيار الكهربى

تقل كتلة الأنود (Zn)

ويزداد تركيز محلول نصف خلية الأنود ($ZnSO_4$)، **لحدوث** عملية أكسدة لقطب الأنود وذوبان الكاتيونات (Zn^{2+}) الناتجة عن عملية الأكسدة فى محلول نصف خلية الأنود

تزداد كتلة الكاثود (Cu)

ويقل تركيز محلول نصف خلية الكاثود ($CuSO_4$)، **لحدوث** عملية اختزال لكاتيونات محلول نصف خلية الكاثود (Cu^{2+}) وتراكم الذرات الناتجة عن عملية الاختزال على قطب الكاثود

ويترتب على ذلك

زيادة تركيز كاتيون الخارصين $[Zn^{2+}]$ فى محلول نصف خلية الخارصين

زيادة تركيز أنيون الكبريتات $[SO_4^{2-}]$ فى محلول نصف خلية النحاس

وإذا استمر تراكم الأيونات فى محلولى نصفى الخلية فسوف يتوقف مرور التيار الكهربى، **لتوقف** تفاعل الأكسدة والاختزال التلقائى الحادث

ولاستمرار مرور التيار الكهربى تتحرك الأيونات الزائدة الموجودة فى محلولى نصفى الخلية (Zn^{2+} ، SO_4^{2-}) وأيونات القنطرة الملحية ($2Na^+$ ، SO_4^{2-}) عبر القنطرة الملحية (أو الحاجز المسامى)، **كالتالى :**

تتحرك الأنيونات SO_4^{2-} نحو نصف خلية الأنود (نصف خلية الخارصين) **لمعادلة** كاتيونات الخارصين Zn^{2+} الزائدة

$$Zn^{2+}_{(aq)} + SO^{2-}_{4\,(aq)} \longrightarrow ZnSO_{4(aq)}$$

(Zn^{2+}: فى محلول نصف خلية الخارصين ، SO_4^{2-}: من محلول القنطرة الملحية)

تتحرك الكاتيونات Na^+ نحو نصف خلية الكاثود (نصف خلية النحاس) **لمعادلة** أنيونات الكبريتات SO_4^{2-} الزائدة

$$2Na^+_{(aq)} + SO^{2-}_{4\,(aq)} \longrightarrow Na_2SO_{4(aq)}$$

($2Na^+$: من محلول القنطرة الملحية ، SO_4^{2-}: فى محلول نصف خلية النحاس)

- وقد اتفق على تمثيل أى خلية جلفانية برمز اصطلاحى يُعبر عن تفاعل الأكسدة والاختزال الحادث فيها، كالتالى :

الطرف الأيمن (يمثل نصف خلية الكاثود)
يكتب فيه تفاعل الاختزال الحادث
ويتم الفصل بين حالتى التأكسد (أيونات العنصر فى المحلول الإلكتروليتى وقطبه) بخط مائل

اتجاه مرور التيار الكهربى

الطرف الأيسر (يمثل نصف خلية الأنود)
يكتب فيه تفاعل الأكسدة الحادث
ويتم الفصل بين حالتى التأكسد (قطب العنصر وأيوناته فى المحلول الإلكتروليتى) بخط مائل

$$M^{0}_{(s)} / M^{2+}_{xM} \; // \; X^{2+}_{xM} / X^{0}_{(s)}$$

يتم الفصل بين الطرفين بـ :
- خطين متوازيين مائلين // فى حالة استخدام القنطرة الملحية.
- خط رأسى متقطع ┆ فى حالة استخدام الحاجز المسامى.

xM : يعبر عن قيمة تركيز المحلول.

∴ يعبر عن الرمز الاصطلاحى لخلية دانيال كالتالى : $Zn^{0}_{(s)} / Zn^{2+}_{(aq)} // Cu^{2+}_{(aq)} / Cu^{0}_{(s)}$

تطبيق ① الخلية الجلفانية التى يحدث فيها التفاعلين التاليين :

- $Mg^{0}_{(s)} \xrightarrow{Oxidation} Mg^{2+}_{(aq)} + 2e^{-}$
- $Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \xrightarrow{Reduction} Zn^{0}_{(s)}$

يعبر عنها بالرمز الاصطلاحى التالى :

$$Mg^{0}_{(s)} / Mg^{2+}_{(aq)} // Zn^{2+}_{(aq)} / Zn^{0}_{(s)}$$

تطبيق ② الخلية الجلفانية التى يحدث فيها التفاعلين التاليين :

- $2Li^{0}_{(s)} \xrightarrow{Oxidation} 2Li^{+}_{(aq)} + 2e^{-}$
- $Ni^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \xrightarrow{Reduction} Ni^{0}_{(s)}$

يعبر عنها بالرمز الاصطلاحى التالى :

$$Li^{0}_{(s)} / Li^{+}_{(aq)} // Ni^{2+}_{(aq)} / Ni^{0}_{(s)}$$

دور القنطرة الملحية فى الخلايا الجلفانية

- توصيل محلولى نصفى الخلية بطريقة غير مباشرة.
- معادلة الكاتيونات والأنيونات الزائدة المتكونة فى محلولى نصفى الخلية، نتيجة تفاعل الأكسدة والاختزال الحادث وهو ما يمنع تراكمها.

ملحوظات هامة

* يتوقف مرور **التيار الكهربى فى خلية دانيال** فى الحالتين الآتيتين :
  - استهلاك قطب الخارصين بالكامل فى نصف خلية الخارصين، وذوبانه فى المحلول الإلكتروليتى وما يقابله من استهلاك كاتيونات النحاس (II) $Cu^{2+}_{(aq)}$ بالكامل من محلول نصف خلية النحاس، وترسبها على هيئة ذرات نحاس على قطب النحاس.
  - نزع القنطرة الملحية.
* عند غياب **القنطرة الملحية فى الخلية الجلفانية**، يتوقف مرور التيار الكهربى فى السلك الخارجى الموصل بين قطبى نصفى الخلية، لتوقف تفاعل الأكسدة والاختزال نتيجة تراكم الأيونات الزائدة فى محلولى نصفى الخلية.
* عند استبدال **محلول كبريتات الصوديوم فى القنطرة الملحية الموجودة بخلية دانيال بمحلول كلوريد الباريوم** يتوقف مرور التيار الكهربى ، لاتحاد أيونات الباريوم Ba^{2+} مع أيونات الكبريتات SO_4^{2-} فى محلول نصف خلية النحاس وترسب كبريتات الباريوم $BaSO_4$ وهو ما يؤدى إلى توقف تعادل الأيونات الزائدة.

معلومات متضمنة

* تعمل القنطرة الملحية على استمرار وجود فرق جهد بين قطبى نصفى الخلية، فى حين تمنع وجود فرق جهد بين محلولى نصفى الخلية.
* الإلكتروليت المستخدم فى القنطرة الملحية تكون سرعة أنيوناته متقاربة مع سرعة كاتيوناته.

مثال

اكتب الرمز الاصطلاحى للخلية الجلفانية التى يحدث بها التفاعل التالى :

$$Ni^{2+}_{(aq)} + Fe^{0}_{(s)} \longrightarrow Ni^{0}_{(s)} + Fe^{2+}_{(aq)}$$

مع توضيح :
- الأنود و الكاثود.
- اتجاه سريان التيار الكهربى فى السلك الخارجى.

الحل

$$Fe^{0}_{(s)} / Fe^{2+}_{(aq)} // Ni^{2+}_{(aq)} / Ni^{0}_{(s)}$$

الأنود $\xrightarrow{\text{اتجاه مرور التيار}}$ الكاثود

يسرى التيار فى السلك الخارجى من الأنود (الحديد Fe) إلى الكاثود (النيكل Ni).

حساب القوة الدافعة الكهربية emf للخلايا الجلفانية

يمكن حساب القوة الدافعة الكهربية emf لأى خلية جلفانية، من أى علاقة من العلاقات التالية :

القوة الدافعة الكهربية (emf) =
- جهد أكسدة الأنود + جهد اختزال الكاثود
- جهد اختزال الكاثود – جهد اختزال الأنود
- جهد أكسدة الأنود – جهد أكسدة الكاثود

$$E_{cell}\,(emf) = \begin{cases} E^\circ_{oxid}\,(Anode) + E^\circ_{red}\,(Cathode) \\ E^\circ_{red}\,(Cathode) - E^\circ_{red}\,(Anode) \\ E^\circ_{oxid}\,(Anode) - E^\circ_{oxid}\,(Cathode) \end{cases}$$

$E^\circ_{oxid} = - E^\circ_{red}$ (للقطب الواحد)

تطبيق :

$Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Zn^0_{(s)}$ $\quad E^\circ_{red} = -0.76\ V$

$Zn^0_{(s)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$ $\quad E^\circ_{oxid} = +0.76\ V$

$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Cu^0_{(s)}$ $\quad E^\circ_{red} = +0.34\ V$

$Cu^0_{(s)} \longrightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^-$ $\quad E^\circ_{oxid} = -0.34\ V$

إرشادات لحل مسائل القوة الدافعة الكهربية :

1. نصف الخلية التى يكون جهد تأكسدها هو الأكبر، تمثل نصف خلية الأنود (القطب السالب الذى تحدث له أو عنده عملية الأكسدة).
2. نصف الخلية التى يكون جهد اختزالها هو الأكبر، تمثل نصف خلية الكاثود (القطب الموجب الذى تحدث عنده عملية الاختزال).

مثال 1

احسب القوة الدافعة الكهربية لخلية دانيال، بمعلومية الجهود الكهربية القياسيـة الموضحـة بالجـدول المقابل :

	جهد الأكسدة القياسى	جهد الاختزال القياسى
نصف خلية الخارصين	+ 0.76 V	– 0.76 V
نصف خلية النحاس	– 0.34 V	+ 0.34 V

فكرة الحل

∵ جهد أكسدة نصف خلية الخارصين هو الأكبر. ∴ نصف خلية الخارصين تمثل **نصف خلية الأنود.**

∵ جهد اختزال نصف خلية النحاس هو الأكبر. ∴ نصف خلية النحاس تمثل **نصف خلية الكاثود.**

الحل

$E_{cell}\,(emf) = E^\circ_{oxid}\,(Anode) + E^\circ_{red}\,(Cathode)$

$= E^\circ_{oxid}\,(Zn^0) + E^\circ_{red}\,(Cu^{2+}) = 0.76 + 0.34 = 1.1\ V$

حل آخر

$E_{cell}\,(emf) = E^\circ_{red}\,(Cathode) - E^\circ_{red}\,(Anode)$

$= E^\circ_{red}\,(Cu^{2+}) - E^\circ_{red}\,(Zn^{2+}) = 0.34 - (-0.76) = 1.1\ V$

حل آخر

$E_{cell}\,(emf) = E^\circ_{oxid}\,(Anode) - E^\circ_{oxid}\,(Cathode)$

$= E^\circ_{oxid}\,(Zn^0) - E^\circ_{oxid}\,(Cu^0) = 0.76 - (-0.34) = 1.1\ V$

من المثال السابق يتضح أن :

قيمة emf للخلية الجلفانية تكون دائمًا بإشارة موجبة، لأن تفاعل الأكسدة والاختزال الحادث فيها يكون تلقائيًا.

مثال 2

خليـة جلفانيـة مكونـة مـن نصـف خليـة $Sn^0_{(s)} / Sn^{2+}_{(aq)}$ ونصـف خليـة $Ag^0_{(s)} / Ag^+_{(aq)}$

فإذا علمت أن جهد الاختزال القياسى لأيونات القصدير $-0.14\ V$ – ولأيونات الفضة $+0.8\ V$:

(١) اكتب الرمز الاصطلاحى لها. (٢) احسب emf للخلية.

الحل

(١) ∵ جهد اختزال الفضة > جهد اختزال القصدير

∴ نصف خلية الفضة تمثل نصف خلية الكاثود : $2Ag^+_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow 2Ag^0_{(s)}$

نصف خلية القصدير تمثل نصف خلية الأنود : $Sn^0_{(s)} \longrightarrow Sn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$

∴ الرمز الاصطلاحى للخلية : $Sn^0_{(s)} / Sn^{2+}_{(aq)} // Ag^+_{(aq)} / Ag^0_{(s)}$

(٢) $emf = E^\circ_{red}\,(Ag^+) - E^\circ_{red}\,(Sn^{2+})$

$= 0.8 - (-0.14) = 0.94\ V$

مثال 3

(A) ، (B) عنصران – كلاهما ثنائى التكافؤ – جهد تأكسدهما $0.7\ V$ ، $-0.3\ V$ على الترتيب :

(١) اكتب الرمز الاصطلاحى للخلية المكونة منهما.

(٢) احسب emf لهذه الخلية، وهل يصدر عنها تيار كهربى ؟ مع التفسير.

الحل

(١) ∵ جهد أكسدة العنصر (B) > جهد أكسدة العنصر (A).

∴ نصف خلية العنصر (B) تمثل نصف خلية الأنود : $B^0_{(s)} \longrightarrow B^{2+}_{(aq)} + 2e^-$

نصف خلية العنصر (A) تمثل نصف خلية الكاثود : $A^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow A^0_{(s)}$

∴ الرمز الاصطلاحى للخلية : $B^0_{(s)} / B^{2+}_{(aq)} // A^{2+}_{(aq)} / A^0_{(s)}$

(٢) $emf = E^\circ_{oxid}\,(B^0) - E^\circ_{oxid}\,(A^0)$

$= 0.7 - (-0.3) = 1\ V$

نعم يصدر عن الخلية تيار كهربى / لأن قيمة emf بإشارة موجبة، وهو ما يعنى أنها خلية جلفانية (تفاعل الأكسدة والاختزال الحادث فيها تلقائى).

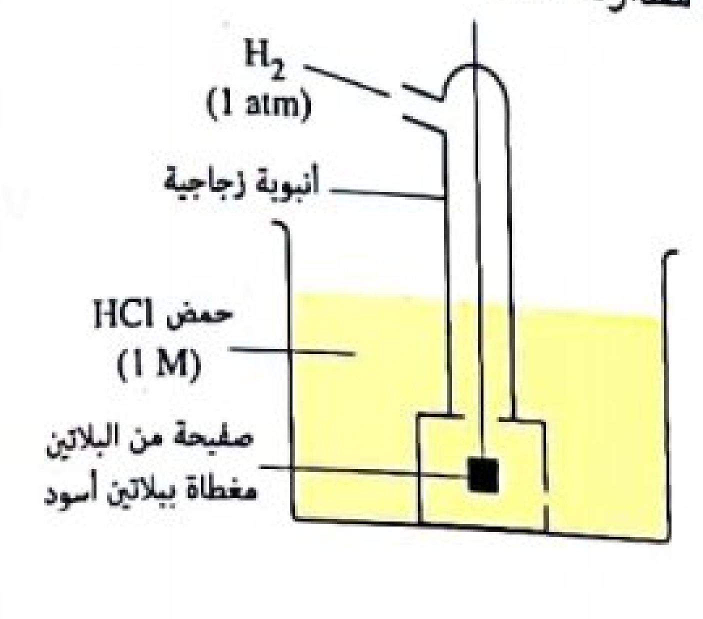
قياس جهود الأقطاب

- لا توجد طريقة مؤكدة ومباشرة لقياس الفرق المطلق فى الجهد الكهربى بين قطب فلز ومحلول أيوناته فى الخلية الجلفانية، فى حين أن الفرق بين جهدى قطبى الخلية الجلفانية يمكن قياسه بسهولة، عن طريق تكوين خلية جلفانية من نصفى خلية، إحداهما للقطب المراد قياس جهده والأخرى لقطب قياسى ذو جهد ثابت ومعلوم تحت ظروف معينة، ثم قياس القوة الدافعة الكهربية، بدلالة قراءة الفولتميتر الموصل بين قطبى نصفى الخلية، ومنها يتم حساب جهد القطب غير المعلوم.
- وقد اتفق العلماء على استخدام قطب الهيدروجين القياسى كقطب قياسى يمكن أن تقاس بواسطته الجهود المجهولة لأقطاب العناصر الأخرى، لأن جهد اختزاله القياسى (وكذلك جهد أكسدته القياسى) فى الظروف القياسية يساوى zero وبالتالى تكون قراءة الفولتميتر الموصل بين قطبى نصفى الخلية هى قيمة جهد القطب المجهول.

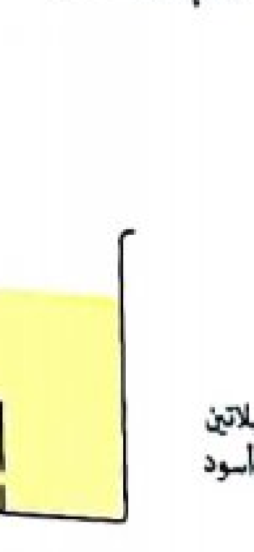
قطب الهيدروجين القياسى SHE

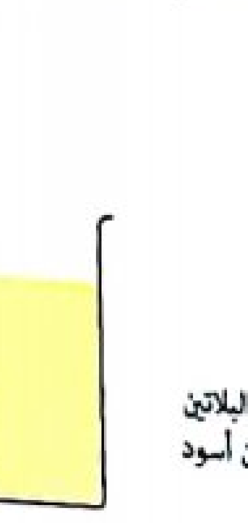
تركيبه

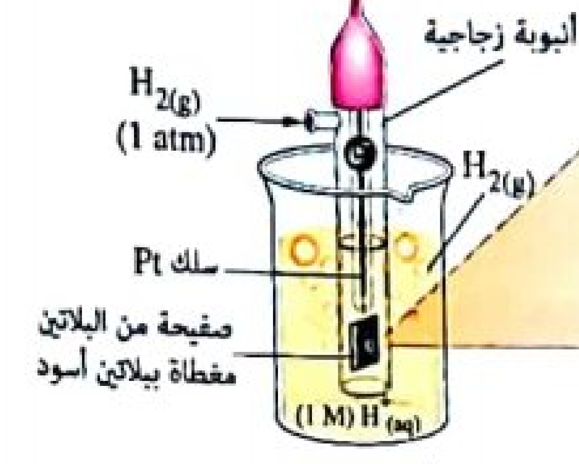
- يتركب من صفيحة من البلاتين مساحة سطحها ($1\ cm^2$) مغطاة بطبقة إسفنجية من البلاتين الأسود المجزأ.
- ويغمر قطب الهيدروجين جزئيًا فى محلول يكون تركيز أيونات الهيدروجين فيه (1 M) عند درجة حرارة 25°C
- ويمرر على الصفيحة تيار من غاز الهيدروجين تحت ضغط ثابت مقداره 1 atm



شكل تخطيطى لقطب الهيدروجين القياسى







$$2H^+_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow H^0_{2(g)}$$

قطب الهيدروجين القياسى عندما يعمل ككاثود

الرمز الاصطلاحى لنصف خلية الهيدروجين القياسية

- عندما يستخدم قطب الهيدروجين القياسى كآنود : $Pt + H_{2(g)}\ (1\ atm) / H^+_{(aq)}\ (1\ M)$
- عندما يستخدم قطب الهيدروجين القياسى ككاثود : $H^+_{(aq)}\ (1\ M) / Pt + H_{2(g)}\ (1\ atm)$

أهميته

- يستخدم فى تعيين الجهود المجهولة لأقطاب العناصر الأخرى بمعلومية جهده.

جهد قطب الهيدروجين القياسى

- جهد أيًا من الأكسدة أو الاختزال فى الظروف القياسية يساوى zero

ملحوظة

يتغير جهد قطب الهيدروجين عن zero عند تغير :
- درجة الحرارة عن 25°C
- تركيز أيونات الهيدروجين $[H^+]$ فى المحلول عن 1 M
- الضغط الجزئى لغاز الهيدروجين (P_{H_2}) عن 1 atm

(تغير تركيز أيونات الهيدروجين أو الضغط الجزئى) أو كلاهما معًا.

قياس جهد قطب الخارصين باستخدام قطب الهيدروجين القياسى

عند تكوين خلية جلفانية من :
- نصف خلية الخارصين القياسية.
- نصف خلية الهيدروجين القياسية.

كانت قراءة الفولتميتر (0.76 V) واتجاه مؤشره يشير إلى أن تيار الإلكترونات يسرى من قطب الخارصين إلى قطب الهيدروجين،

وهو ما يعنى أن :
- قطب الخارصين يعمل كآنود.
- قطب الهيدروجين يعمل ككاثود.

قياس جهد قطب الخارصين $Zn_{(s)}$ باستخدام قطب الهيدروجين القياسى

$$emf = E^\circ_{oxid}\ (Anode) + E^\circ_{red}\ (Cathode)$$

$$emf = E^\circ_{oxid}\ (Zn^0) + E^\circ_{red}\ (H^+)$$

$$\because E^\circ_{red}\ (H^+) = zero$$

$$\therefore E^\circ_{oxid}\ (Zn^0) = emf = +0.76\ V$$

$$Zn^0_{(s)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \quad E^\circ_{oxid} = +0.76\ V$$

$$\because E^\circ_{red}\ (Zn^{2+}) = -E^\circ_{oxid}\ (Zn^0)$$

$$\therefore E^\circ_{red}\ (Zn^{2+}) = -0.76\ V$$

$$Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Zn^0_{(s)} \quad E^\circ_{red} = -0.76\ V$$

قياس جهد قطب النحاس باستخدام قطب الهيدروجين القياسي

- عند تكوين خلية جلفانية من :
  - نصف خلية النحاس القياسية.
  - نصف خلية الهيدروجين القياسية.

كانت قراءة الفولتميتر (0.34 V)، واتجاه مؤشره يشير إلى أن تيار الإلكترونات يسري من قطب الهيدروجين إلى قطب النحاس،

وهو ما يعني أن :
- قطب الهيدروجين يعمل كأنود.
- قطب النحاس يعمل ككاثود.

فولتميتر
0.34 V
H_2(1 atm) أنود
Cu كاثود
H^+(1 M)
Cu^{2+}(1 M)

قياس جهد قطب النحاس Cu باستخدام قطب الهيدروجين القياسي

$$emf = E^\circ_{oxid}\ (Anode) + E^\circ_{red}\ (Cathode)$$

$$emf = E^\circ_{oxid}\ (H_2^0) + E^\circ_{red}\ (Cu^{2+})$$

$$\because E^\circ_{oxid}\ (H_2^0) = zero$$

$$\therefore E^\circ_{red}\ (Cu^{2+}) = emf = +0.34\ V$$

$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Cu^0_{(s)} \qquad E^\circ_{red} = +0.34\ V$$

$$\because E^\circ_{oxid}\ (Cu^0) = -E^\circ_{red}\ (Cu^{2+})$$

$$\therefore E^\circ_{oxid}\ (Cu^0) = -0.34\ V$$

$$Cu^0_{(s)} \longrightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \qquad E^\circ_{oxid} = -0.34\ V$$

مثال

إذا كان الرمز الاصطلاحي لخلية جلفانية يمثل كالتالي :

$$Li_{(s)} / Li^+_{(aq)} // H^+_{(aq)}\ (1\ M) / Pt + H_{2(g)}\ (1\ atm)$$

حدد : (١) الكاثود في هذه الخلية. (٢) العامل المؤكسد في التفاعل.
(٣) جهد تأكسد الليثيوم، علمًا بأن جهد الخلية 3.04 V

الحل

(١) قطب الهيدروجين القياسي.

(٢) أيونات الهيدروجين الموجبة.

(٣)
$$emf = E^\circ_{oxid}\ (Li^0) + E^\circ_{red}\ (H^+)$$

$$3.04 = E^\circ_{oxid}\ (Li^0) + zero \qquad \therefore E^\circ_{oxid}\ (Li^0) = 3.04\ V$$

سلسلة الجهود الكهربية لأنصاف الخلايا

بعدما أمكن تقدير الجهود القياسية E° للعديد من أنصاف الخلايا المقاسة بالنسبة لجهد الهيدروجين القياسي رُتبت هذه الجهود في سلسلة عرفت باسم سلسلة الجهود الكهربية، كما يتضح من الجدول التالي :

العنصر	تفاعل نصف الخلية	جهد الاختزال القياسي (V) E°_{red}	جهد الأكسدة القياسي (V) E°_{oxid}
Li	$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li^0$	−3.045	+3.045
K	$K^+ + e^- \rightleftharpoons K^0$	−2.925	+2.925
Ca	$Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca^0$	−2.87	+2.87
Na	$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na^0$	−2.714	+2.714
Mg	$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg^0$	−2.37	+2.37
Al	$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al^0$	−1.66	+1.66
Zn	$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn^0$	−0.76	+0.76
Cr	$Cr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr^0$	−0.74	+0.74
Fe	$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe^0$	−0.44	+0.44
Cd	$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd^0$	−0.403	+0.403
Ni	$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni^0$	−0.25	+0.25
Sn	$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^0$	−0.14	+0.14
Pb	$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb^0$	−0.126	+0.126
H_2	$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	0.000	0.000
Cu	$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu^0$	+0.34	−0.34
I_2	$I_2^0 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	+0.535	−0.535
Ag	$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag^0$	+0.799	−0.799
Hg	$Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg^0$	+0.85	−0.85
Br_2	$Br_2^0 + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+1.08	−1.08
Pt	$Pt^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pt^0$	+1.2	−1.2
Cl_2	$Cl_2^0 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	+1.360	−1.360
Au	$Au^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Au^0$	+1.50	−1.50
F_2	$F_2^0 + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$	+2.87	−2.87

ترتب العناصر تنازليًا بالنسبة لجهود الاختزال السالبة «بحيث تكون أكبر القيم السالبة في أعلى السلسلة»

ترتب العناصر تصاعديًا بالنسبة لجهود الاختزال الموجبة «بحيث تكون أكبر القيم الموجبة في أسفل السلسلة»

سلسلة الجهود الكهربية
«للإيضاح فقط»

- سلسلة الجهود الكهربية :
  - ترتيب العناصر تنازليًا بالنسبة لجهود الاختزال السالبة وتصاعديًا بالنسبة لجهود الاختزال الموجبة، بحيث تكون أكبر القيم السالبة في أعلى السلسلة و أكبر القيم الموجبة في أسفلها.

أو

  - ترتيب العناصر تنازليًا بالنسبة لجهود الأكسدة الموجبة و تصاعديًا بالنسبة لجهود الأكسدة السالبة، بحيث تكون أكبر القيم الموجبة في أعلى السلسلة و أكبر القيم السالبة في أسفلها.

من دراسة سلسلة الجهود الكهربية للعناصر يمكن توضيح الحقائق التالية :

تتميز بما يلى

① عناصر مقدمة السلسلة

(١) قيم جهود اختزالها سالبة.
(٢) قيم جهود أكسدتها موجبة.
(٣) يسهل تأكسدها، **لأنها** تفقد إلكترونات تكافؤها بسهولة عندما تدخل فى تفاعل مع أيونات أى عنصر يحتل مكانة أدنى فى السلسلة.
(٤) تعتبر عوامل مختزلة قوية.
(٥) قوة العامل المختزل تزداد بزيادة جهد أكسدته.

تطبيق ①

$$Li^0_{(s)} \longrightarrow Li^+_{(aq)} + e^- \qquad E^\circ_{oxid} = +3.045\ V$$

$$Na^0_{(s)} \longrightarrow Na^+_{(aq)} + e^- \qquad E^\circ_{oxid} = +2.714\ V$$

* الليثيوم عامل مختزل **أقوى** من الصوديوم لأن جهد أكسدته أكبر.

② عناصر مؤخرة السلسلة

(١) قيم جهود اختزالها موجبة.
(٢) قيم جهود أكسدتها سالبة.
(٣) يسهل اختزالها، **لأنها** ذات قدرة أكبر على اكتساب الإلكترونات عندما تدخل فى تفاعل مع أى عنصر يحتل مكانة أعلى فى السلسلة.
(٤) تعتبر عوامل مؤكسدة قوية.
(٥) قوة العامل المؤكسد تزداد بزيادة جهد اختزاله.

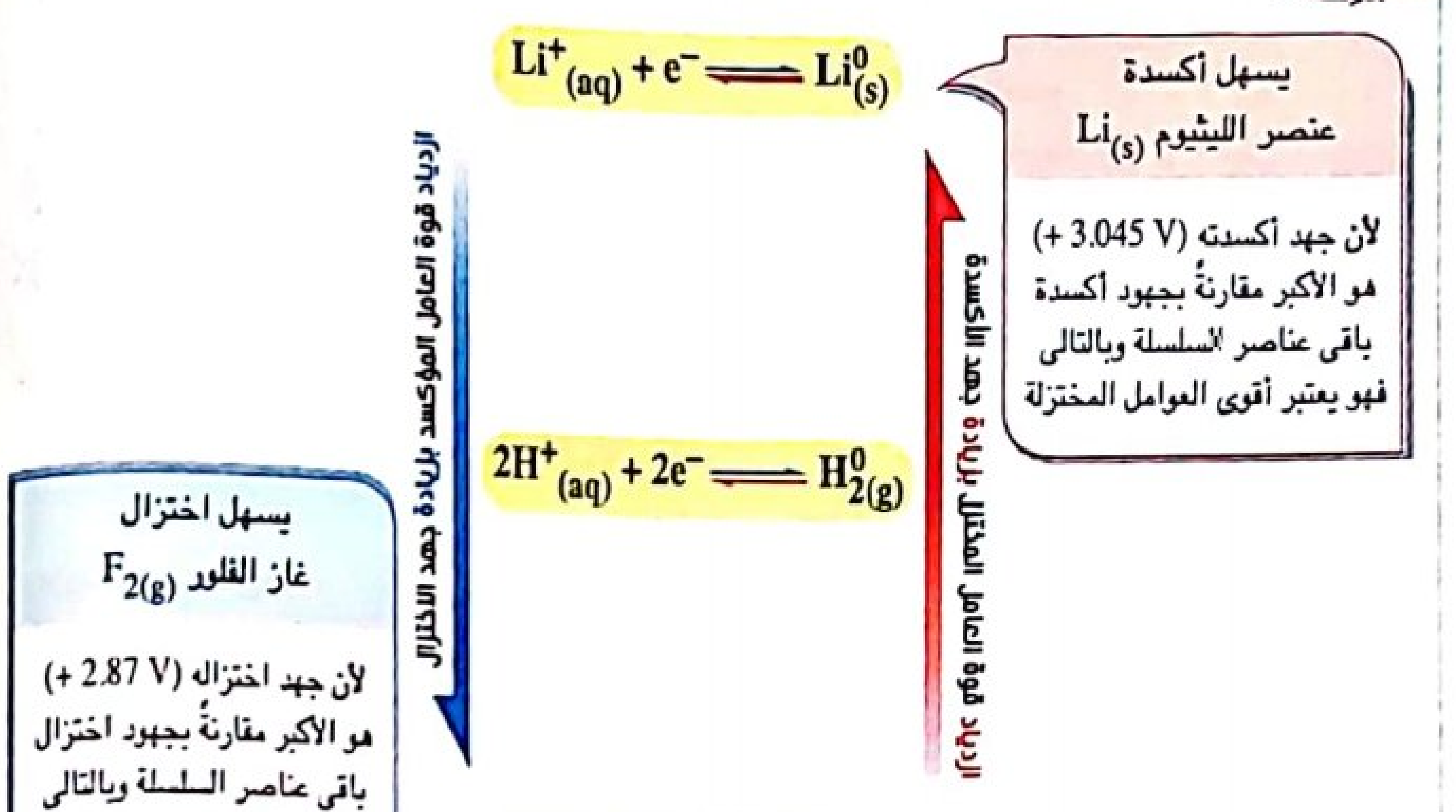
تطبيق ②

$$F^0_{2(g)} + 2e^- \longrightarrow 2F^-_{(aq)} \qquad E^\circ_{red} = +2.87\ V$$

$$Cl^0_{2(g)} + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-_{(aq)} \qquad E^\circ_{red} = +1.36\ V$$

* الفلور عامل مؤكسد **أقوى** من الكلور لأن جهد اختزاله أكبر.

تطبيق ③ العلاقة بين قوة العامل المؤكسد وجهد اختزاله وقوة العامل المختزل وجهد أكسدته.



③ عناصر **مقدمة السلسلة** تحل محل العناصر **التى تليها** – فى سلسلة الجهود الكهربية – فى محاليل أملاحها.

تطبيق

$$Zn^0_{(s)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \qquad E^\circ_{oxid} = +0.76\ V$$

$$Fe^0_{(s)} \longrightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^- \qquad E^\circ_{oxid} = +0.44\ V$$

$$Cu^0_{(s)} \longrightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \qquad E^\circ_{oxid} = -0.34\ V$$

يحل Zn أو Fe محل Cu فى محاليل أملاحه **ولا يحدث العكس.**

$$Zn_{(s)} + CuSO_{4(aq)} \longrightarrow ZnSO_{4(aq)} + Cu_{(s)}$$

$$Fe_{(s)} + CuSO_{4(aq)} \longrightarrow FeSO_{4(aq)} + Cu_{(s)}$$

$Cu_{(s)} + FeSO_{4(aq)} \longrightarrow$ لا يحدث تفاعل تلقائى

④ **كلما زاد البُعد فى الترتيب بين العنصرين** اللذين سيتم بينهما الإحلال، **كلما زادت قدرة** العنصر **المتقدم** على **طرد** العنصر **المتأخر** من محاليل أملاحه.

تطبيق

«بدلالة جهود الأكسدة الموضحة فى التطبيق السابق»
قدرة Zn على الإحلال محل Cu فى محاليل أملاحه **تفوق قدرة** Fe

⑤ العناصر التى **تسبق الهيدروجين** فى السلسلة (جهود أكسدتها بإشارة موجبة وجهود اختزالها بإشارة سالبة) **يمكنها الإحلال محل** أيونات H^+ فى محاليل الأحماض أو الماء، **ليتصاعد** غاز الهيدروجين.

تطبيق

$$Fe^0_{(s)} \longrightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^- \qquad E^\circ_{oxid} = +0.44\ V$$

$$Cu^0_{(s)} \longrightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \qquad E^\circ_{oxid} = -0.34\ V$$

$$2H^+_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow H^0_{2(g)} \qquad E^\circ_{red} = zero$$

يحل Fe محل أيونات H^+ فى حمض الهيدروكلوريك، فى حين **لا** يحل Cu محله.

$$Fe_{(s)} + 2HCl_{(aq)} \longrightarrow FeCl_{2(aq)} + H_{2(g)}$$

(Oxidation: $Fe \rightarrow FeCl_2$ ؛ Reduction: $HCl \rightarrow H_2$)

ملحوظة

لا يحل النحاس محل هيدروجين أى من الماء أو الأحماض المخففة، بينما يحل الصوديوم محل هيدروجين كل من الماء أو الأحماض.

لأن جهد أكسدة النحاس أقل من جهد أكسدة الهيدروجين، بينما جهد أكسدة الصوديوم أكبر من جهد أكسدة الهيدروجين.

أهمية سلسلة الجهود الكهربية

- تحديد مدى إمكانية حدوث تفاعلات الأكسدة والاختزال بين العناصر والأيونات المختلفة (تلقائية أو غير تلقائية).
- تحديد مدى إمكانية إحلال الفلزات محل بعضها فى محاليل أملاحها أو محل هيدروجين أيًا من الحمض أو الماء.
- تحديد قيمة emf عند تكوين خلية جلفانية.

مثال ١

غُمس ثلاثة فلزات مختلفة (X) ، (Y) ، (Z) فى ثلاثة محاليل مختلفة، كما بالأشكال المقابلة، رتب الفلزات (W ، Z ، Y ، X) تصاعديًا حسب نشاطها الكيميائى، مع التفسير.

قضيب من فلز Z - محلول مائى لملح فلز Y - فلز Y يترسب
قضيب من فلز Y - محلول مائى لملح فلز X - فلز X يترسب
قضيب من فلز X - محلول مائى لملح فلز W - فلز W يترسب

فكرة الحل

∵ الفلز Z يحل محل الفلز Y ∴ الفلز Z أنشط من الفلز Y
∵ الفلز Y يحل محل الفلز X ∴ الفلز Y أنشط من الفلز X
∵ الفلز X يحل محل الفلز W ∴ الفلز X أنشط من الفلز W

الحل

ترتب الفلزات تصاعديًا حسب نشاطها الكيميائى، كالتالى : $Z > Y > X > W$

مثال ٢

رتب أنصاف الخلايا الآتية تصاعديًا حسب قوتها كعوامل مختزلة :

- $Mg^{2+}_{(aq)} / Mg^0_{(s)}$ $E° = -2.37\ V$
- $K^+_{(aq)} / K^0_{(s)}$ $E° = -2.925\ V$
- $Zn^{2+}_{(aq)} / Zn^0_{(s)}$ $E° = -0.76\ V$
- $Cl^-_{(aq)} / Cl^0_{2(g)}$ $E° = -1.36\ V$
- $Pt^{2+}_{(aq)} / Pt^0_{(s)}$ $E° = +1.2\ V$

ثم اكتب الرمز الاصطلاحى للخلية الجلفانية التى تعطى أكبر قوة دافعة كهربية من أنصاف الخلايا السابقة موضحًا اتجاه سريان التيار الكهربى فيها.

الحل

∵ قوة العامل المختزل تزداد بزيادة جهد أكسدته.
∴ يمكن ترتيب أنصاف الخلايا تصاعديًا حسب جهود أكسدتها (قوتها كعوامل مختزلة) كالتالى :

نصف الخلية	جهد الاختزال	جهد الأكسدة	ترتيبها (كعوامل مختزلة)
$Cl^-_{(aq)} / Cl^0_{2(g)}$	+ 1.36 V	− 1.36 V	الأول
$Pt^{2+}_{(aq)} / Pt^0_{(s)}$	+ 1.2 V	− 1.2 V	الثانى
$Zn^{2+}_{(aq)} / Zn^0_{(s)}$	− 0.76 V	+ 0.76 V	الثالث
$Mg^{2+}_{(aq)} / Mg^0_{(s)}$	− 2.37 V	+ 2.37 V	الرابع
$K^+_{(aq)} / K^0_{(s)}$	− 2.925 V	+ 2.925 V	الخامس

* الخلية الجلفانية التى تعطى أكبر قوة دافعة كهربية هى خلية البوتاسيوم والكلور.

$$E_{cell} = E°_{oxid}\ (Anode) + E°_{red}\ (Cathode) = 2.925 + 1.36 = 4.285\ V$$

الرمز الاصطلاحى للخلية : $K^0_{(s)} / K^+_{(aq)} // Cl^0_{2(g)} / Cl^-_{(aq)}$

يسرى التيار من الأنود (البوتاسيوم) إلى الكاثود (الكلور).

الخلايا الجلفانية و إنتاج الطاقة الكهربية

تنتج الخلايا الجلفانية طاقة كهربية من خلال تفاعلات (أكسدة - اختزال) تلقائية

تصنف الخلايا الجلفانية
تبعًا لطبيعة عملها فى إنتاج الطاقة الكهربية إلى :

- أولًا: خلايا أولية
- ثانيًا: خلايا ثانوية

أولًا الخلايا الأولية Primary Cells

- هى خلايا جلفانية تتحول فيها الطاقة الكيميائية المختزنة إلى طاقة كهربية من خلال تفاعل (أكسدة - اختزال) تلقائى غير انعكاسى ولا يمكن إعادة شحنها بعد تفريغها.

عيوب الخلايا الأولية

- توصف الخلايا الأولية بأنها خلايا غير انعكاسية، لأنه يصعب عمليًا و اقتصاديًا وربما يكون من المستحيل إعادة شحنها بغرض إعادة مكوناتها إلى حالتها الأصلية.
- يتوقف عمل الخلايا الأولية عندما :
  - تستهلك مادة المصعد.
  - تنضب أيونات نصف خلية المهبط (الكاثود).

مميزات الخلايا الأولية

- تعرف الخلايا الأولية بالبطاريات الجافة (Dry Batteries)، حيث توجد فى صورة جافة وليست سائلة، حتى يسهل استخدامها وخاصةً فى الأجهزة المتنقلة.
- تحقق الخلايا الأولية الجافة جهدًا ثابتًا لمدة أطول أثناء تشغيلها.
- يمكن تصنيع الخلايا الأولية فى أحجام صغيرة.

نماذج من الخلايا الأولية

- ١ خلية الزئبق
- ٢ خلية الوقود

١ خلية الزئبق Mercury Cell

عازل
غلاف من الصلب
خارصين (الأنود)
هيدروكسيد بوتاسيوم (الإلكتروليت)
خليط من أكسيد زئبق وجرافيت (الكاثود)

تركيب خلية الزئبق

النوع	• خلية جلفانية أولية.
الشكل	• تصنع فى شكل أسطوانى أو على هيئة قرص مغلق بإحكام وتتميز بصغر حجمها.
الإلكتروليت	• هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH).
الأنود (المصعد) (القطب السالب)	• الخارصين (Zn).
الكاثود (المهبط) (القطب الموجب)	• أكسيد الزئبق (HgO) والجرافيت.
التفاعل الكلى	Oxidation: $Zn^0_{(s)} + HgO_{(s)} \longrightarrow ZnO_{(s)} + Hg^0_{(l)}$:Reduction
القوة الدافعة الكهربية	$E_{cell} = emf_{cell} = 1.35\ V$
الاستخدام	• تتميز خلية الزئبق بصغر حجمها، لذا فهى شائعة الاستخدام فى : • سماعات الأذن. • الساعات. • كاميرات التصوير.
احتياطات ما بعد الاستخدام	• يجب التخلص من خلية الزئبق بعد استخدامها بطريقة آمنة، لاحتوائها على مادة الزئبق السامة.

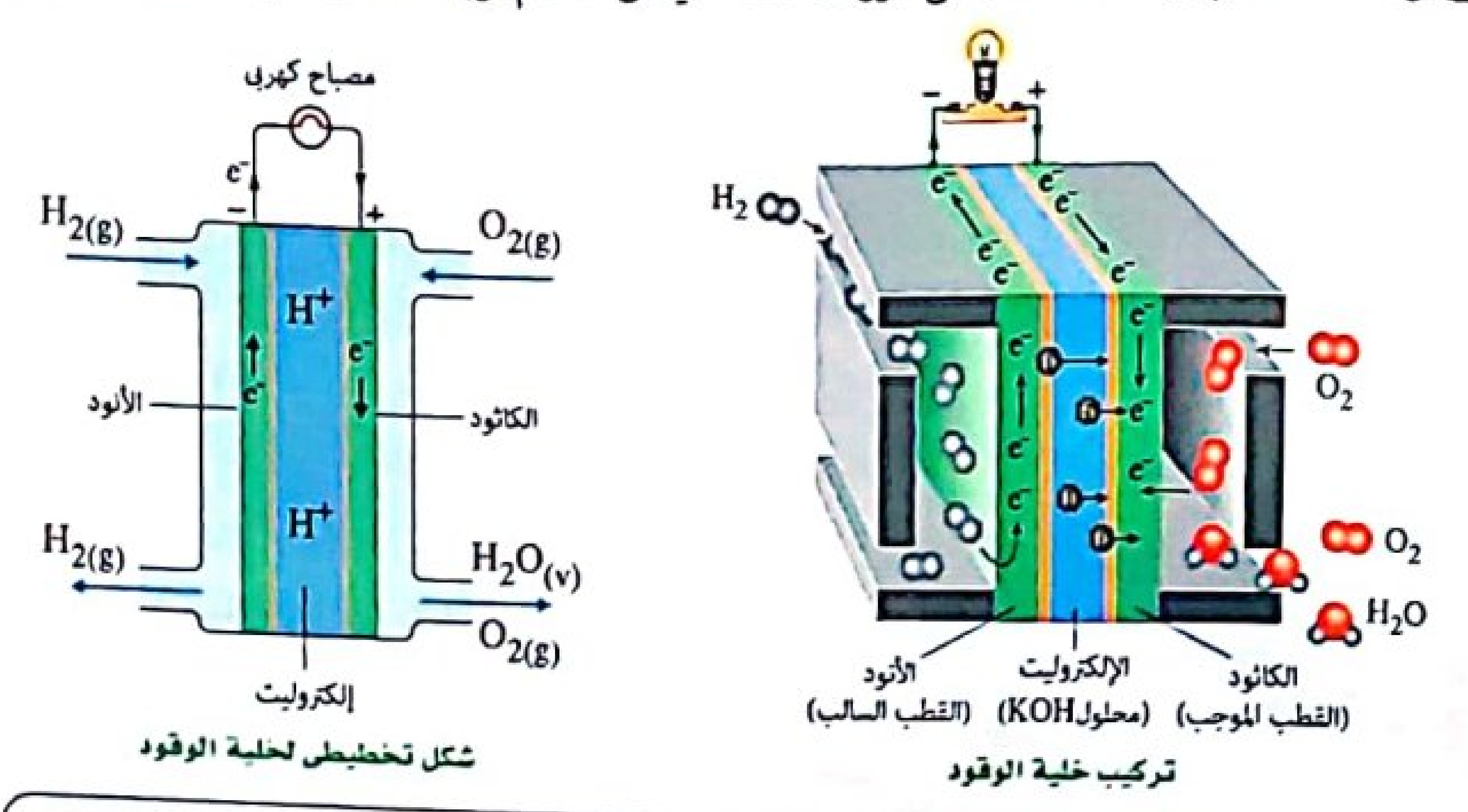
٢ خلية الوقود Fuel Cell

• **يحترق** غاز الهيدروجين H_2 **بعنف** فى الهواء ويكون التفاعل **مصحوبًا** بانطلاق ضوء وحرارة.



$$2H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(v)} + Energy$$

• **تمكن العلماء من** إجراء هذا التفاعل فى ظروف خاصة – يمكن التحكم فيها – داخل ما يُعرف **بخلية الوقود**.



شكل تخطيطى لخلية الوقود

تركيب خلية الوقود

النوع	• خلية جلفانية أولية.
التركيب	• تتركب خلية الوقود من قطبين، كل منهما على هيئة وعاء مجوف مبطن بطبقة من الكربون المسامى، للسماح بالاتصال بين ما بداخل الوعاء المجوف والمحلول الإلكتروليتى.
الوقود المستخدم	• غازى الهيدروجين (H_2) والأكسجين (O_2) من مصدر خارجى.
الإلكتروليت	• محلول مائى ساخن من هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH).
تفاعل الأنود (تفاعل الأكسدة)	$2H_{2(g)} + 4OH^-_{(aq)} \longrightarrow 4H_2O_{(v)} + 4e^-\quad E^\circ_{oxid} = 0.83\ V$ ...①
تفاعل الكاثود (تفاعل الاختزال)	$O_{2(g)} + 2H_2O_{(v)} + 4e^- \longrightarrow 4OH^-_{(aq)}\quad E^\circ_{red} = 0.4\ V$ ...②
التفاعل الكلى	• بجمع المعادلتين ①، ② : $2H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(v)}$ $E_{cell} = 1.23\ V$
القوة الدافعة الكهربية	$E_{cell} = emf_{cell} = E^\circ_{oxid}(Anode) + E^\circ_{red}(Cathode) = 0.83 + 0.4 = 1.23\ V$

المميـــــزات	* لا تُستهلك مكوناتها كباقى الخلايا الجلفانية، لأنها تزود بالوقود من مصدر خارجي. * تعمل عند درجات حرارة مرتفعة، وهو ما يؤدى إلى تبخر الماء الناتج عنها ويستخدم بعد تكثيفه كمياه للشرب.
الاختلاف عن باقى الخلايا الجلفانية	* يتطلب عملها الإمداد المستمر بالوقود والإزالة المستمرة للنواتج، لأنها لا تختزن الطاقة التى تنتجها.

ملحوظات

(١) خلية الوقود (أو خلية الزئبق) من الخلايا الجلفانية الأولية.

لأن تفاعل الأكسدة و الاختزال الحادث فيها تلقائى وغير انعكاسى.

(٢) خلية الوقود (أو خلية الزئبق) من الخلايا القلوية.

لأن الإلكتروليت المستخدم فيها هو هيدروكسيد البوتاسيوم.

(٣) أهمية خلايا الوقود فى مركبات الفضاء.

لأن الوقود المستخدم فيها هو نفس الوقود المستخدم فى إطلاق الصواريخ الحاملة لمركبات الفضاء، بالإضافة إلى استخدام الماء الناتج عنها - بعد تكثيفه - كمياه شرب لرواد الفضاء.



صاروخ يحمل مركبة فضاء

ثانيًا الخلايا الثانوية Secondary Cells

◂ هى خلايا جلفانية تتحول فيها الطاقة الكيميائية المختزنة إلى طاقة كهربية من خلال تفاعل (أكسدة - اختزال) تلقائى انعكاسى ويمكن إعادة شحنها بعد تفريغها.

◂ تُجرى عملية إعادة شحن الخلايا الثانوية بإمرار تيار كهربى مستمر - من مصدر خارجي جهده أعلى من E_{cell} للبطارية - بين قطبيها، فى عكس اتجاه مروره أثناء عملية التفريغ.


نماذج من الخلايا الثانوية


(١) بطارية الرصاص الحامضية
(٢) بطارية أيون الليثيوم

١ بطارية الرصاص الحامضية Lead - acid battery

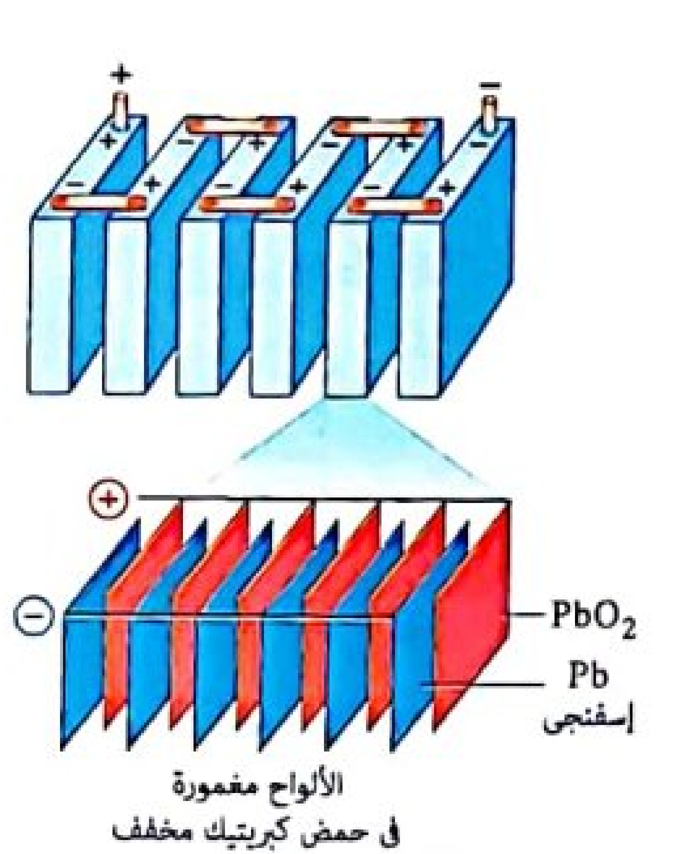
◂ تُعرف بطارية الرصاص الحامضية (مركم الرصاص) باسم بطارية السيارات، لأنها تعتبر أنسب أنواع البطاريات المستخدمة فى السيارات.

◂ تتكون هذه البطارية غالبًا من 6 خلايا متصلة معًا على التوالى، وعند الحاجة يمكن تصنيع بطاريات أكبر حجمًا تحتوى على أكثر من 6 خلايا.

بطارية سيارة

تركيب خلية واحدة من خلايا بطارية السيارة

(وعاء من المطاط الصلب، (+)، (−)، الإلكتروليت (حمض الكبريتيك المخفف)، الأنود (لوح شبكى من الرصاص مملوء برصاص إسفنجى)، الكاثود (لوح شبكى من الرصاص مملوء بثانى أكسيد الرصاص))



تتكون بطارية الرصاص الحامضية من 6 خلايا متصلة معًا على التوالى

النـــــوع	* خلية جلفانية ثانوية.
التركيـــب	* تُصنع بطارية الرصاص الحامضية من وعاء من المطاط الصلب أو البلاستيك (بولى ستيرين)، لأنه لا يتأثر بحمض الكبريتيك المستخدم فيها. * ألواح من شبكات الرصاص المعزولة عن بعضها بصفائح عازلة، وتغمر جميعها فى حمض الكبريتيك المخفف.
الإلكتروليت	* حمض الكبريتيك المخفف (H_2SO_4). $H_2SO_{4(aq)} \longrightarrow 2H^+_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)}$
الأنود (المصعد) (القطب السالب)	* شبكة من الرصاص مملوءة برصاص إسفنجى (Pb).
الكاثود (المهبط) (القطب الموجب)	* شبكة من الرصاص مملوءة بعجينة من ثانى أكسيد الرصاص (PbO_2).

تفاعلات التفريغ (Discharging)

* **تفريغ مركم الرصاص** هو عملية تحويل الطاقة الكيميائية المختزنة فى المركم إلى طاقة كهربية عن طريق تفاعل (أكسدة - اختزال) تلقائى.

* يعمل مركم الرصاص عند تشغيل السيارة **كخلية جلفانية وتتم فيها التفاعلات التالية :**

• تفاعل الأنود :

$$Pb^0_{(s)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} \xrightarrow{Oxidation} PbSO_{4(s)} + 2e^- \quad E^\circ_{oxid} = 0.36\ V \quad ......(1)$$

• تفاعل الكاثود :

$$PbO_{2(s)} + 4H^+_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} + 2e^- \xrightarrow{Reduction} PbSO_{4(s)} + 2H_2O_{(l)} \quad E^\circ_{red} = 1.69\ V \quad ......(2)$$

* **وبجمع معادلتى التفاعلين (1) ، (2) نحصل على معادلة التفريغ :**

$$Pb^0_{(s)} + PbO_{2(s)} + 4H^+_{(aq)} + 2SO_4^{2-}{}_{(aq)} \xrightarrow{discharge} 2PbSO_{4(s)} + 2H_2O_{(l)}$$

$$E_{cell} \simeq 2\ V$$

تفاعلات الشحن (Charging)

* طول مدة استخدام بطارية السيارة يقلل من شدة التيار الكهربى الصادر عنها، **لأنه يؤدى إلى :**

• زيادة تخفيف حمض الكبريتيك بالماء الناتج من تفاعلات التفريغ.

• تحول مادة الأنود (Pb) ومادة الكاثود (PbO_2) إلى كبريتات رصاص (II) $PbSO_4$

وهو ما يستلزم إعادة شحن البطارية، أى تحويلها من خلية جلفانية إلى خلية تحليلية (إلكتروليتية) وذلك بتوصيل قطبى المركم بمصدر خارجى للتيار الكهربى المستمر، جهده أكبر قليلًا من جهد المركم، مما يؤدى إلى حدوث تفاعل كيميائى غير تلقائى معاكس للتفاعل التلقائى الذى حدث أثناء عملية التفريغ.

* **وهذا التفاعل العكسى يؤدى إلى :**

• تحول كبريتات الرصاص (II) $PbSO_4$ إلى رصاص (Pb) عند كاثود الخلية التحليلية (أنود الخلية الجلفانية)، وثانى أكسيد رصاص (PbO_2) عند أنود الخلية التحليلية (كاثود الخلية الجلفانية).

• إعادة تركيز حمض الكبريتيك إلى ما كان عليه، **وتتم هذه التفاعلات، كالتالى :**

• تفاعل الكاثود :

$$PbSO_{4(s)} + 2e^- \xrightarrow{Reduction} Pb^0_{(s)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} \quad ......(1)$$

• تفاعل الأنود :

$$PbSO_{4(s)} + 2H_2O_{(l)} \xrightarrow{Oxidation} PbO_{2(s)} + 4H^+_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} + 2e^- \quad ......(2)$$

وبجمع معادلتى التفاعلين (1) ، (2) نحصل على معادلة الشحن :

$$2PbSO_{4(s)} + 2H_2O_{(l)} \xrightarrow{charge} Pb^0_{(s)} + PbO_{2(s)} + 4H^+_{(aq)} + 2SO_4^{2-}{}_{(aq)}$$

* ويستخدم دينامو السيارة فى إعادة شحن البطارية أولًا بأول وبصورة مستمرة.

e^- — مفتاح التحكم — e^-

تفاعل الأنود

$$Pb^0_{(s)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} \xrightarrow{Oxidation} PbSO_{4(s)} + 2e^-$$

تفاعل الكاثود

$$PbSO_{4(s)} + 2e^- \xrightarrow{Reduction} Pb^0_{(s)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)}$$

الموتور — تفاعلات التفريغ — البطارية — تفاعلات الشحن — الدينامو

تفاعل الكاثود

$$PbO_{2(s)} + 4H^+_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} + 2e^- \xrightarrow{Reduction} PbSO_{4(s)} + 2H_2O_{(l)}$$

تفاعل الأنود

$$PbSO_{4(s)} + 2H_2O_{(l)} \xrightarrow{Oxidation} PbO_{2(s)} + 4H^+_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} + 2e^-$$

e^- — e^-

معادلة التفاعل الكلى

$$Pb^0_{(s)} + PbO_{2(s)} + 4H^+_{(aq)} + 2SO_4^{2-}{}_{(aq)} \underset{charge}{\overset{discharge}{\rightleftharpoons}} 2PbSO_{4(s)} + 2H_2O_{(l)}$$

القوة الدافعة الكهربية

$$E_{cell} = emf_{cell} = E^\circ_{oxid}\ (Anode) + E^\circ_{red}\ (Cathode)$$

$$= 0.36 + 1.69 \simeq 2\ V$$

∵ البطارية تتكون غالبًا من 6 خلايا متصلة معًا على التوالى :

$$\therefore emf_{Battery} = 2 \times 6 = 12\ V$$

الكشف عن حالة البطارية

* يستخدم جهاز الهيدروميتر (جهاز قياس كثافة السوائل) فى التعرف على حالة البطارية بقياس كثافة حمض الكبريتيك فيها، **فإذا كانت كثافة الحمض :**

• من ($1.28 : 1.30\ g/cm^3$) فهذا معناه أن البطارية كاملة الشحن.

• أقل من $1.20\ g/cm^3$ فهذا معناه أن البطارية فى حاجة لإعادة الشحن لزيادة تركيز الحمض.

1.28

1.30

استخدام الهيدروميتر فى قياس كثافة حمض الكبريتيك فى بطارية السيارة

ملحوظات

(١) تعتبر الخلايا الثانوية (المراكم) بطاريات لتخزين الطاقة.
لأنها عند الشحن تختزن الطاقة الكهربية فى صورة طاقة كيميائية، يمكن تحويلها مرة أخرى إلى طاقة كهربية عند اللزوم.

(٢) مركم الرصاص من البطاريات الحامضية.
لأن الإلكتروليت المستخدم فيه هو حمض الكبريتيك المخفف.

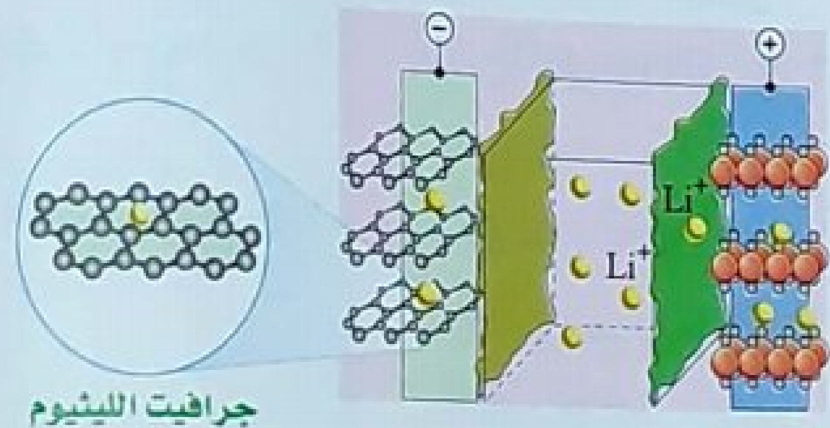
(٣) تعمل بطارية السيارة كخلية جلفانية و كخلية إلكتروليتية.
لأنها تعمل كخلية جلفانية عند تشغيلها (تفريغها)، حيث تتحول الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربية وتعمل كخلية إلكتروليتية (تحليلية) عند شحنها، حيث تتحول الطاقة الكهربية إلى طاقة كيميائية.

(٤) بطارية السيارة تمثل خلية انعكاسية.
لأنه عند إمدادها بمصدر خارجى للتيار الكهربى المستمر - جهده أكبر قليلًا من جهدها - تنعكس تفاعلات الأكسدة إلى اختزال والعكس.

٢ بطارية أيون الليثيوم Lithium ion battery

- يستخدم الليثيوم فى تركيب بطارية أيون الليثيوم، **لسببين أساسيين، هما :**
  - الليثيوم **أخف** فلز معروف.
  - جهد الاختزال القياسى لأيون الليثيوم (−3.04 V) هو **الأصغر** بالنسبة لجهود اختزال باقى العناصر.

بطارية أيون الليثيوم

النوع	* خلية جلفانية ثانوية.
التركيب	* تتركب بطارية أيون الليثيوم من غلاف معدنى يحيط برقائق ملفوفة بشكل حلزونى، وهى : الأنود والكاثود وبينهما عازل، وتكون جميعها مغمورة فى الإلكتروليت. تركيب بطارية أيون الليثيوم  جرافيت الليثيوم — أكسيد الليثيوم كوبلت تركيب الأنود والكاثود فى بطارية أيون الليثيوم
الإلكتروليت	* محلول لامائى من سداسى فلوروفوسفيد الليثيوم ($LiPF_6$).
الأنود (المصعد) (القطب السالب)	* جرافيت الليثيوم (LiC_6).
الكاثود (المهبط) (القطب الموجب)	* أكسيد الليثيوم كوبلت ($LiCoO_2$).
العازل	* شريحة رقيقة جدًا من البلاستيك تعمل على عزل القطب السالب (الأنود) عن القطب الموجب (الكاثود) وتسمح فى نفس الوقت بمرور الأيونات من خلالها.
تفاعلات التفريغ	* **تتم التفاعلات الآتية عند تشغيل (تفريغ) البطارية :** • تفاعل الأنود : $LiC_{6(s)} \xrightarrow{Oxidation} C_{6(s)} + Li^+_{(aq)} + e^-$ ...... ① (جرافيت الليثيوم) (جرافيت) • تفاعل الكاثود : $CoO_{2(s)} + Li^+_{(aq)} + e^- \xrightarrow{Reduction} LiCoO_{2(s)}$ ...... ② (أكسيد الكوبلت (IV)) (أكسيد الليثيوم كوبلت) **وبجمع معادلتى التفاعلين ①، ② نحصل على معادلة تفريغ بطارية أيون الليثيوم، كالتالى :** $LiC_{6(s)} + CoO_{2(s)} \xrightarrow{discharge} C_{6(s)} + LiCoO_{2(s)}$ (جرافيت الليثيوم) (أكسيد الكوبلت (IV)) (جرافيت) (أكسيد الليثيوم كوبلت) عملية الشحن — عملية التفريغ (عند تشغيل البطارية)
معادلة التفاعل الكلى	$LiC_{6(s)} + CoO_{2(s)} \underset{charge}{\overset{discharge}{\rightleftharpoons}} C_{6(s)} + LiCoO_{2(s)}$
القوة الدافعة الكهربية	$E_{cell} = emf_{Battery} = 3\ V$
الاستخدامات	* **تتميز** بطارية أيون الليثيوم **بخفة وزنها وقدرتها على** تخزين كميات كبيرة من الطاقة مقارنةً بحجمها، كما أنها بطارية **جافة قابلة للشحن، لذا تستخدم فى :** • أجهزة التليفون المحمول Mobile • أجهزة الكمبيوتر المحمول Laptop • السيارات الكهربية، كبديل لبطارية مركم الرصاص.

تآكل المعادن

- أى عملية تآكل كيميائى للفلزات بفعل الوسط المحيط تعرف بالصدأ.
- وتعتبر تفاعلات صدأ المعادن من تفاعلات (الأكسدة - الاختزال) غير المرغوب فيها، **لأنها** تتسبب فى تدهور المنشآت المعدنية، وخاصةً الحديدية منها مما يسبب خسائر اقتصادية فادحة.
- وتقدر كمية الحديد المفقودة سنويًا نتيجة الصدأ، بحوالى رُبع إنتاج العالم منه سنويًا.

يتسبب صدأ الحديد فى أضرار بالغة للاقتصاد العالمى

- وتختلف الفلزات عن بعضها فى تعرضها للتآكل، **لأن** صدأ الفلزات يتوقف على مدى **نشاطها الكيميائى**، فالفلزات التى تقع فى مقدمة سلسلة الجهود الكهربية، تكون عُرضة للتآكل الشديد، بينما فلزات مؤخرة السلسلة - مثل الذهب - لا تتآكل بسهولة فى الظروف الطبيعية.


يتآكل الحديد فى صورة طبقات تبدأ من السطح

- تحدث أبسط حالات التآكل عند ملامسة الفلزات للهواء الجوى، فيتفاعل سطح الفلز مع مكونات الهواء (الأكسجين، بخار الماء، وغيرها من الغازات)، فتتكون طبقة على سطح الفلز، يختلف تركيبها حسب طبيعة مكونات غازات الهواء الجوى.
- وتختلف طبيعة هذه الطبقة المتكونة، **كما يتضح من المخطط التالى :**

الطبقة المتكونة على سطح الفلز المتآكل

تصنف حسب

- **نوع الطبقة** إلى:
  - طبقة من أكسيد الفلز
  - طبقة من هيدروكسيد الفلز (الأكسيد المائى للفلز)
- **مدى تماسك الطبقة** إلى:
  - طبقة صلبة غير مسامية شديدة الالتصاق بالفلز
  - طبقة هشة مسامية تذوب فى الماء

- وعندما تكون الطبقة المتكونة **متماسكة صلبة غير مسامية شديدة الالتصاق بالفلز ولا تذوب فى الماء،** فإنها تقف حائلاً بين الفلز والوسط المحيط، وبالتالى فإنها تحمى الفلز من زيادة التآكل.
- أما عندما تكون الطبقة المتكونة **هشة مسامية وقابلة للذوبان فى الماء،** فإن فرصة التآكل السريع تكون أكبر، وهو ما يحدث عند وجود الفلز فى وسط مائى، **لأن** وجود الأكسجين فى الماء وكذلك وجود الأملاح فيه، تجعله موصل جيد للكهرباء، وهو ما يُسرع من العمليات الكهروكيميائية.

ملحوظات

(١) * **وجود الذهب فى الطبيعة فى صورة منفردة.**
* **عدم تآكل الذهب بسهولة فى الظروف العادية.**

لأن الذهب من الفلزات المتأخرة فى سلسلة الجهود الكهربية (جهد تأكسده صغير).

(٢) **صعوبة صدأ (تآكل) الألومنيوم بالرغم من أنه من العناصر التى تقع فى مقدمة السلسلة.**

لأن الألومنيوم يتفاعل مع الهواء الجوى مكونًا طبقة صلبة غير مسامية من أكسيد الألومنيوم، لا تذوب فى الماء، فتحميه من التآكل.

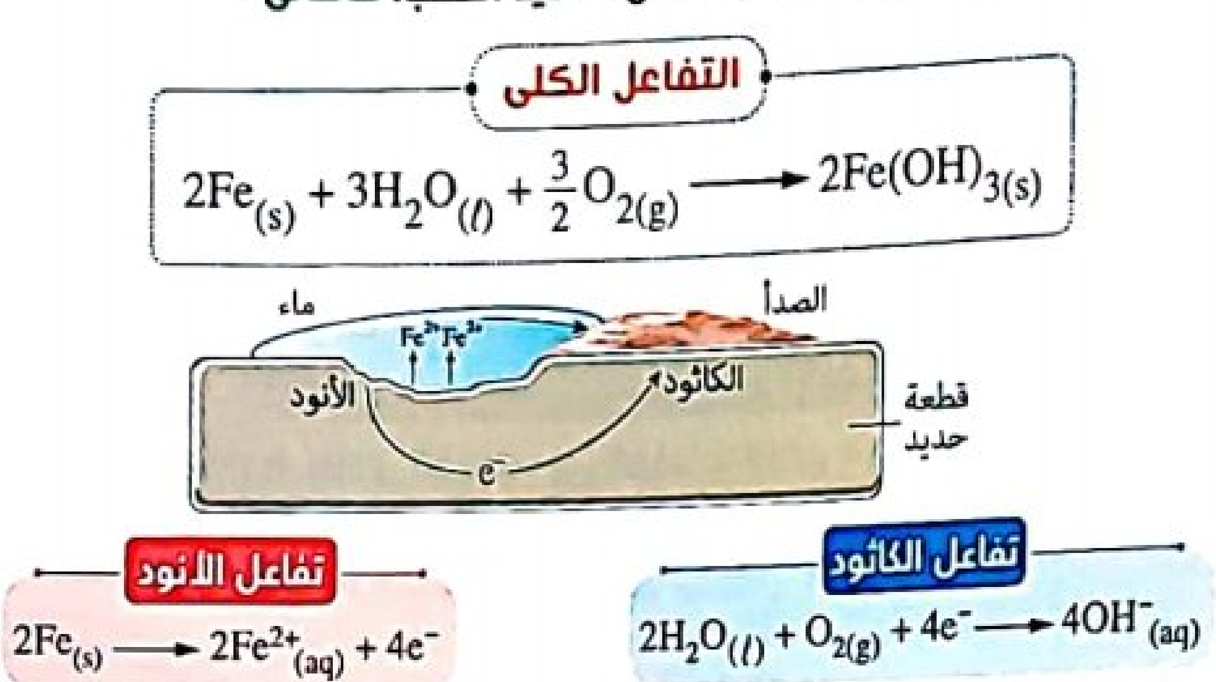
ميكانيكية عملية تآكل المعادن

- تآكل الفلزات النقية - حتى الحديد - يكون صعبًا، ولكن معظم المعادن الصناعية تحتوى على شوائب مختلفة تنشط عملية التآكل، **لأن** ملامسة فلز أقل نشاطًا لفلز آخر أكثر منه نشاطًا يسبب تآكل الفلز الأنشط، حيث تتكون خلية جلفانية موضعية، **يكون فيها :**

الأنود : هو الفلز الأكثر نشاطًا (الفلز الذى سيتآكل).

الكاثود : هو الفلز الأقل نشاطًا أو الكربون الموجود فى صورة شوائب.

وتفسر ميكانيكية تآكل الحديد الصلب، كالتالى :



ميكانيكية تآكل الحديد الصلب

- **عند حدوث كسر أو تشقق فى قطعة حديد، فإنها تكون خلية جلفانية، يكون فيها :**
  - **الإلكتروليت :** الماء المذاب فيه بعض الأملاح (الأيونات).
  - **الأنود :** قطعة الحديد، ويتم التأكسد **تبعًا للمعادلة التالية :**

$$2Fe_{(s)} \xrightarrow{Oxidation} 2Fe^{2+}_{(aq)} + 4e^- \quad ......①$$

- **وتنتقل :**
  - أيونات Fe^{2+} إلى الإلكتروليت، لتصبح جزء منه.
  - الإلكترونات إلى الكاثود خلال قطعة الحديد (أى أن قطعة الحديد تقوم بدور كل من الأنود والدائرة الخارجية).
  - **الكاثود :** شوائب الكربون الموجودة فى الحديد، ويتم اختزال أكسجين الهواء الجوى إلى أيونات الهيدروكسيد (OH^-)، **تبعًا للمعادلة التالية :**

$$2H_2O_{(l)} + O_{2(g)} + 4e^- \xrightarrow{Reduction} 4OH^-_{(aq)} \quad ......②$$

يتم فى الالكتروليت :

- اتحـاد أيونـات الحديـد (II) (Fe^{2+}) مع أيونات الهيدروكسيد (OH^-) مكونة هيدروكسيد الحديد (II)، تبعًا للمعادلة التالية :

$$2Fe^{2+}_{(aq)} + 4OH^-_{(aq)} \longrightarrow 2Fe(OH)_{2(s)} \quad ......(3)$$

- تاكسـد هيدروكسـيد الحديـد (II) بفعـل الأكسـچين الذائـب فـى المـاء إلى هيدروكسـيد الحديـد (III)، تبعًا للمعادلة التالية :

$$2Fe(OH)_{2(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow 2Fe(OH)_{3(s)} \quad ......(4)$$

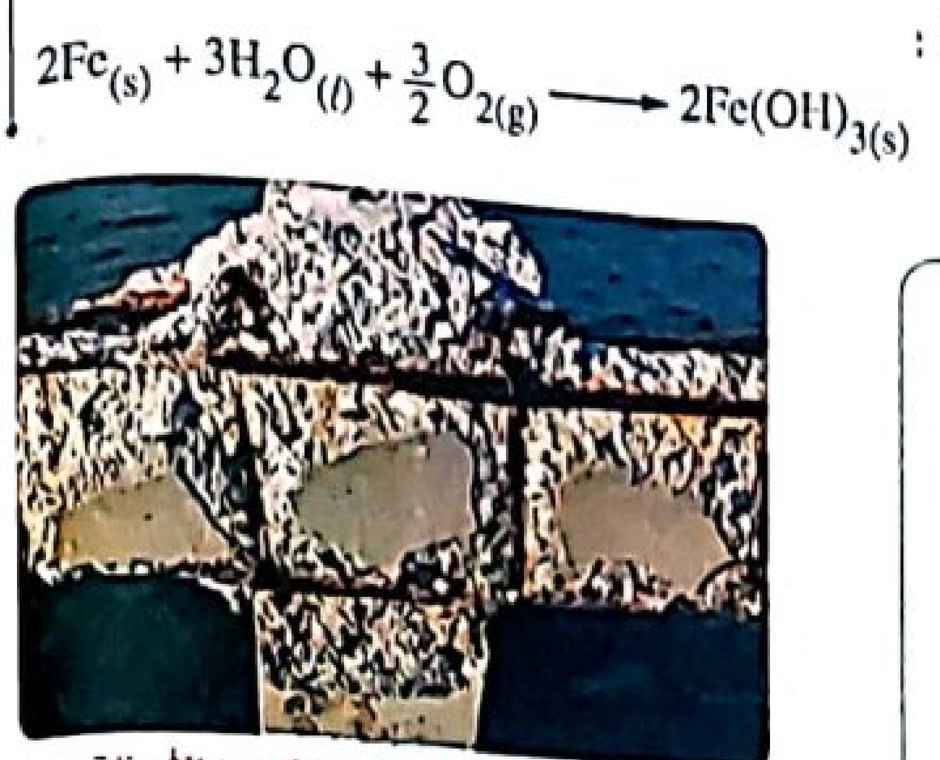
التفاعل الكلى : بجمع المعادلات الأربعة السابقة :

$$2Fe_{(s)} + 3H_2O_{(l)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} \longrightarrow 2Fe(OH)_{3(s)}$$



ملحوظة

الصدأ عملية بطيئة، لأن الماء يحتوى على كميات محدودة من الأيونات، وإذا احتوى الماء على كميات كبيرة من الأيونات (كمياه البحار)، فإن عملية الصدأ تتم بشكل أسرع



يتسبب الماء المحتوى على الكثير من الأيونات (كمياه البحار) فى زيادة معدل صدأ الحديد

العوامل المسببة لتآكل الفلزات

يمكن إجمال العوامل المسببة لتآكل الفلزات، فى المخطط التالى :

العوامل المسببة لتآكل الفلزات

عوامـل تتعلـق

- **بالفلز نفسه**
  - عدم تجانس السبائك
  - اتصال الفلزات ببعضها
- **بالوسط المحيط**
  - يعتبر الماء والأكسچين والأملاح هى العوامل الخارجية التى تؤثر بشكل أساسى فى عملية تآكل المعادن

دور عدم تجانس السبائك فى عملية التآكل

تستخدم الفلزات فى الصناعة غالبًا فى صورة سبائك غير متجانسة، لصعوبة تحضيرها فى صورة متجانسة التركيب، ويترتب على ذلك تكون عدد لانهائى من الخلايا الجلفانية الموضعية - داخل السبيكة - والتى تتسبب فى تآكل الفلز الأكثر نشاطًا.

دور اتصال الفلزات ببعضها فى عملية التآكل

اتصال الفلزات ببعضها يتسبب فى زيادة سرعة عملية الصدأ، لتكون خلايا جلفانية موضعية تتسبب فى تآكل الفلز الأكثر نشاطًا

ويحدث ذلك عند :

- مواضع لحام الفلزات ببعضها.
- استخدام مسامير برشام من فلز مختلف.

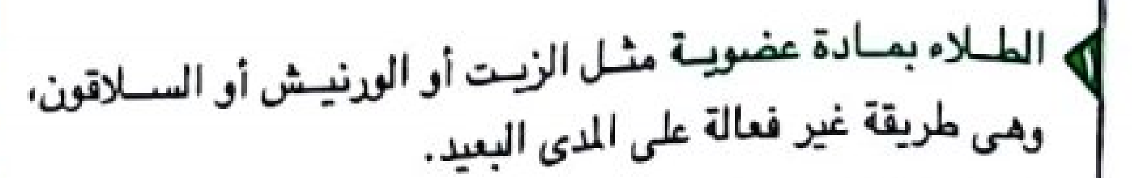
تتسبب مسامير البرشام فى زيادة سرعة الصدأ

تطبيق

- عند تلامس الألومنيوم والنحاس يتاكل الألومنيوم أولًا.
- عند تلامس الحديد والنحاس يتاكل الحديد أولًا.

طرق وقاية الحديد من الصدأ

يُعـد الحفاظ على الفلـزات وحمايتها من الصدأ - وخاصةً الحديد - مـن أساسـيات حمايـة الاقتصـاد العالمى، وتـتم حماية الحديد بتغطيتــه بمــادة أخــرى تعــزله عــن الوســط المحيــط، **ويتم ذلك بإحدى طريقتين، هما :**



1. الطـلاء بمـادة عضويـة مثـل الزيـت أو الورنيـش أو السـلاقون، وهى طريقة غير فعالة على المدى البعيد.
2. التغطيـة بالفلزات المقاومة للتآكل، **ويكون ذلك بإحدى طريقتين، هما :**

طلاء الحديد بمادة زيتية يحميه من الصدأ



أ الحماية الكاثودية



ب الحماية الأنودية

أ الحماية الكاثودية (الغطاء الكاثودى)

تُعرف تغطية الفلز المراد حمايته من الصدأ، بفلز آخر أقل منه نشاطًا بالغطاء الكاثودى.

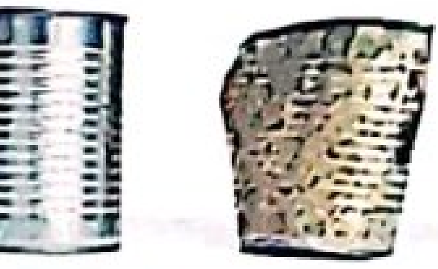
مثـال استخدام القصدير (Sn) فى طلاء الحديد المسـتخدم فى صناعة معلبات المأكولات المحفوظة.

تصنع معلبات التونة من الحديد المطلى بالقصدير

عيب الغطاء الكاثودى

عنـد حـدوث خدش فى الحديد المطلى بفلز أقل منه نشـاطًا - كالقصدير - فإنه يصدأ بشـكل أسـرع من صدأ الحديد غيـر المطلى، **لتكون خلية جلفانية، موضعية يكون فيها :**

- **الأنود** : الفلز الأكثر نشاطًا (الحديد).
- **الكاثود** : الفلز الأقل نشاطًا (القصدير).



يصدأ الحديد المطلى بالقصدير بشكل أسرع عند خدشه

ب الحماية الأنودية (الغطاء الأنودى)

- تُعرف تغطية الفلز المراد حمايته من الصدأ بفلز آخر أكثر منه نشاطًا بالغطاء الأنودى.

أمثلة

1. استخدام الماغنسيوم (أو الزنك) فى وقاية الصلب المستخدم فى صناعة السفن.
2. طلاء الحديد بغمسه فى الخارصين المنصهر، فيما يعرف بعملية الجلفنة.



الحديد المجلفن عبارة عن حديد مغطى بالخارصين

ميزة الغطاء الأنودى

- عند حدوث خدش فى طبقة الغطاء الأنودى (وليكن الخارصين)، فإن الفلز المراد حمايته (وليكن الحديد) لا يبدأ فى التآكل إلا بعد تآكل طبقة الغطاء الأنودى بالكامل وهو ما يستغرق وقتًا طويلًا جدًا، لتكون خلية جلفانية موضعية يكون فيها :
  - **الكاثود** : الفلز الأقل نشاطًا (الحديد).
  - **الأنود** : الفلز الأكثر نشاطًا (الخارصين).
- **ويسمى الأنود فى مثل هذه الخلية الجلفانية بالقطب المضحى.**

القطب المضحى

- مواسير الحديد المدفونة فى التربة الرطبة وهياكل السفن دائمة الاتصال بالماء المالح تكون أكثر عرضة للتآكل، ولحمايتها من التآكل، يتم جعلها كاثودًا، وذلك بتوصيلها بفلز آخر أكثر نشاطًا من الحديد - وليكن الماغنسيوم - ليعمل كأنود، وهو ما يؤدى إلى تآكل الماغنسيوم بدلًا من تآكل الحديد، لذا يطلق عليه مصطلح القطب المضحى.
- القطب المضحى هو الفلز الذى يتآكل عند توصيله بفلز آخر أقل منه نشاطًا، حيث يعمل هذا الفلز الأنشط كأنود لحماية الفلز الأقل نشاطًا (الكاثود) من الصدأ.

سطح الأرض — تربة رطبة — أيونات التربة — القطب المضحى (الأنود) تفاعل الأكسدة — الماسورة (الكاثود) تفاعل الاختزال

$Mg_{(s)} \longrightarrow Mg^{2+}_{(aq)} + 2e^-$ $\quad H_2O_{(l)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} + 2e^- \longrightarrow 2OH^-_{(aq)}$

توصيل مواسير حديد مدفونة فى التربة الرطبة بقطب مضحى من الماغنسيوم
«المعادلات للإيضاح فقط»

ملحوظات

(١) **تزداد سرعة صدأ معلبات المأكولات المحفوظة عند خدشها.**

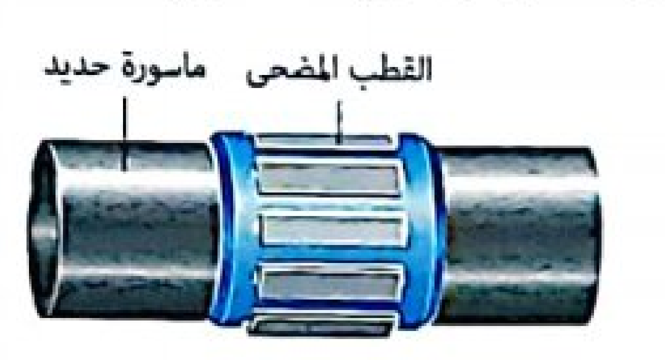
لتكون خلايا جلفانية يكون الأنود فيها هو الحديد - بصفته الفلز الأكثر نشاطًا - والكاثود هو القصدير، فيتآكل الحديد بمعدل أسرع.

(٢) **يفضل الغطاء الأنودى عن الغطاء الكاثودى فى الحماية من الصدأ.**

لأنه عند حدوث خدش فى طبقة الغطاء الأنودى، فإن الفلز المراد حمايته لا يبدأ فى التآكل إلا بعد تآكل طبقة الغطاء الأنودى بالكامل، وهو ما يستغرق وقتًا طويلًا جدًا، أما عند حدوث خدش فى طبقة الغطاء الكاثودى، فإن الفلز المراد حمايته يتآكل بشكل أسرع.

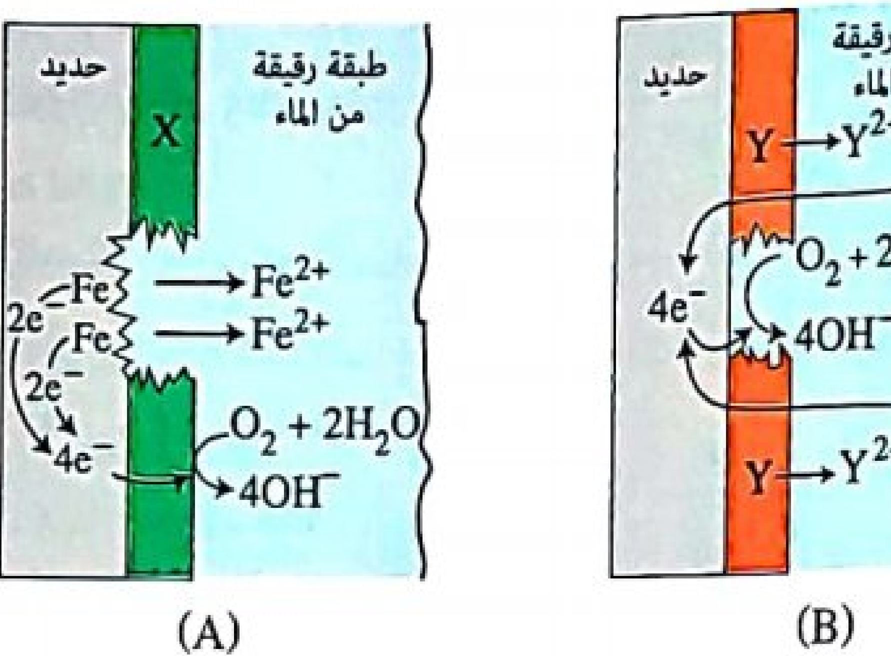
(٣) **توصل مواسير الحديد المدفونة فى التربة الرطبة بشرائح من الخارصين (أو الماغنسيوم).**

ليعمل الخارصين (أو الماغنسيوم) كغطاء أنودى (قطب مضحى) يتآكل بدلًا من الحديد.

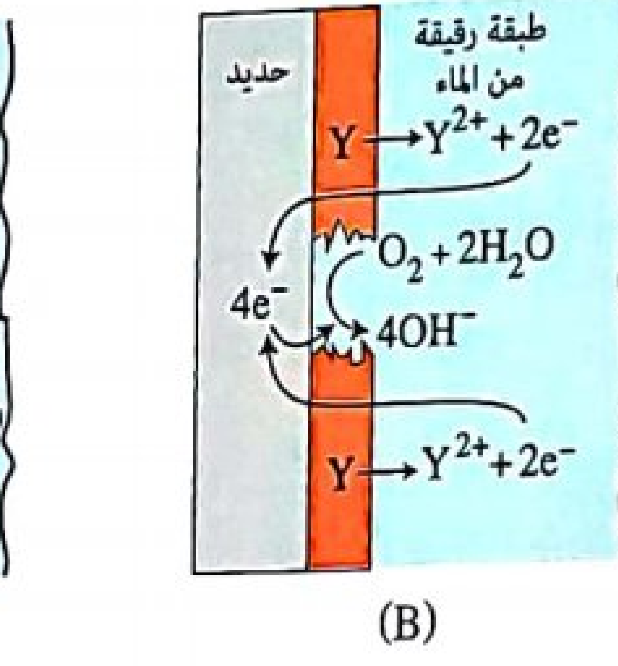


مثال

الشكلان التاليان يمثلان وسيلتين من وسائل حماية الحديد من الصدأ :



(A)



(B)

(١) أيًا من الفلزين (X) ، (Y) يمثل الخارصين وأيهما يمثل القصدير ؟
(٢) ما نوع الحماية المعبر عنها فى الشكل (A) ؟ مع التفسير.

الحل

(١) • الفلز (X) : القصدير.
• الفلز (Y) : الخارصين.

(٢) حماية كاثودية /
لأنه عند حدوث خدش فى الطبقة (X)، يحدث تآكل فى الحديد.

الخلايا الإلكتروليتية



تحولات الطاقة فى الخلايا الجلفانية و الخلايا الإلكتروليتية

- علمت فى الدرس الأول أن **الخلايا الجلفانية** تتحول فيها الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربية، أما **الخلايا الإلكتروليتية** تتحول فيها الطاقة الكهربية إلى طاقة كيميائية.
- الخلايا الإلكتروليتية هى خلايا كهربية تستخدم فيها الطاقة من مصدر خارجى لإحداث تفاعل (أكسدة - اختزال) غير تلقائى.

تركيبها

- **تتركب الخلية الإلكتروليتية من وعاء يحتوى على الكتروليت سائل، قد يكون :**
  - محلولًا لأحد (الأملاح أو القواعد أو الأحماض).

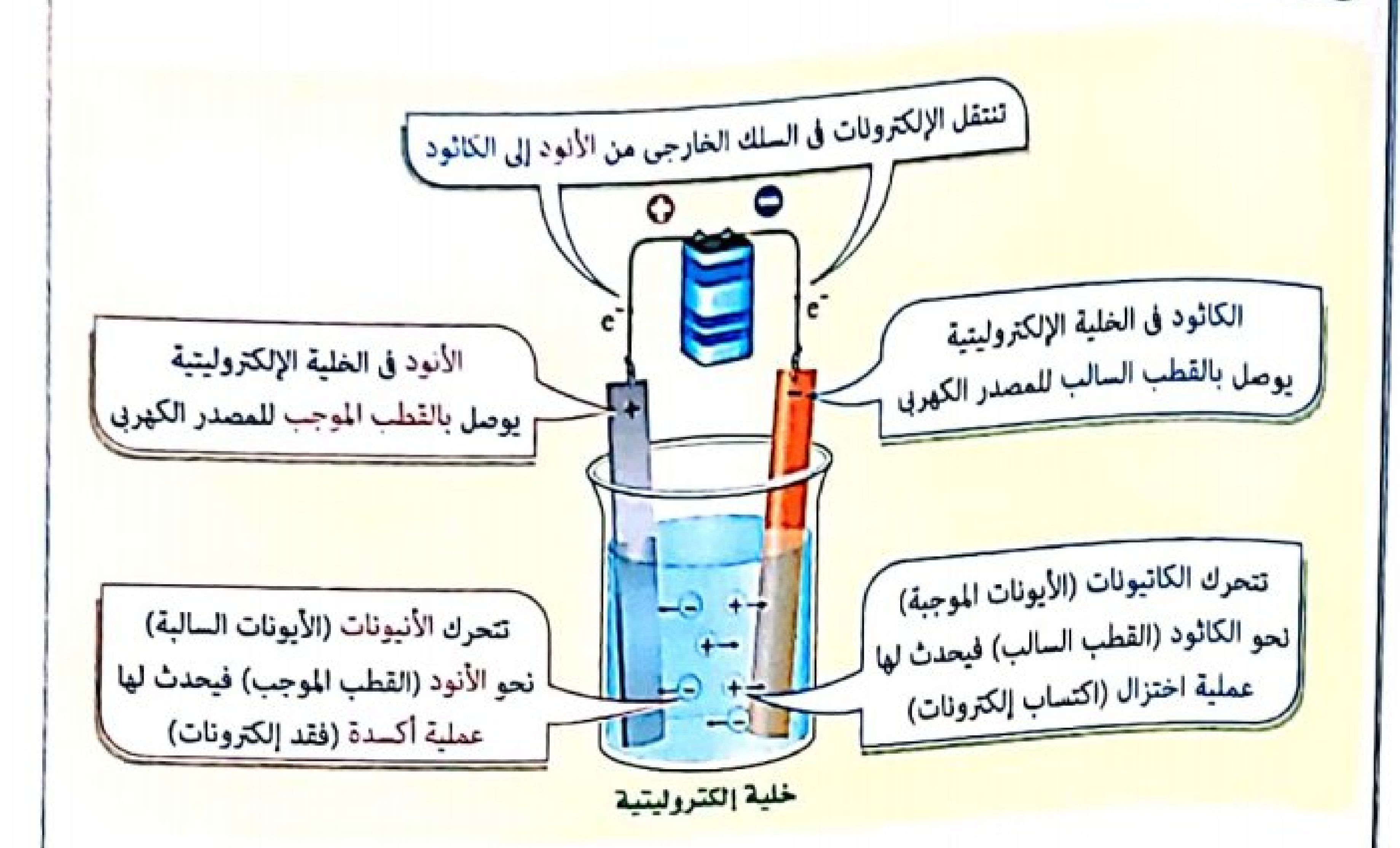
  أو
  - مصهورًا لأحد الأملاح أو أكاسيد الفلزات.
- **ويغمر بالإلكتروليت جزئيًا قطبان، هما :**
  - **الأنـود :** وهو القطب المتصل بالقطب الموجب للبطارية ويحدث له أو عنده تفاعل الأكسدة.
  - **الكاثود :** وهو القطب المتصل بالقطب السالب للبطارية ويحدث عنده تفاعل الاختزال.

خلية الكتروليتية

وقد يكون القطبين من :

مادة واحدة	مادتين مختلفتين
مثل (الجرافيت أو البلاتين) ولا يشاركان فى التفاعلات الحادثة (كما يحدث فى خلية استخلاص الألومنيوم من خاماته)	مثل (الألومنيوم والفضة) ويشارك الأنود فقط فى التفاعلات الحادثة فيه (كما يحدث فى خلايا الطلاء الكهربى)

طريقة عملها



خلية الكتروليتية

- **عند توصيل قطبى الخلية** بمصدر للتيار الكهربى المستمر جهده الكهربى أكبر قليلًا من الجهد الانعكاسى للخلية، يسرى التيار الكهربى فى الخلية الإلكتروليتية، **بحيث :**
  - تنتقل الإلكترونات فى السلك الخارجى من الأنود إلى الكاثود.
  - تنتقل الأيونات فى الإلكتروليت، **كالتالى :**

الكاتيونات	الأنيونات
(جسيمات مادية فقيرة بالإلكترونات)	(جسيمات مادية غنية بالإلكترونات)
تتحرك فى المحلول أو المصهور	تتحرك فى المحلول أو المصهور
نحو **الكاثود (القطب السالب)**	نحو **الأنود (القطب الموجب)**
حيث تتعادل شحنتها	حيث تتعادل شحنتها
باكتساب الإلكترونات (عملية اختزال)	**بفقد** الإلكترونات (عملية أكسدة)

- **وتُعرف الخلايا الإلكتروليتية باسم الخلايا التحليلية، لأنه** عند مرور التيار الكهربى فيها، تتحلل مادة الإلكتروليت إلى مواد أبسط منها.
- وتعرف عملية التحلل الكيميائى للإلكتروليت بفعل مرور التيار الكهربى فيه بالتحليل الكهربى.

• **تطبيق:** التحليل الكهربي لمحلول كلوريد النحاس (II) $CuCl_2$ باستخدام قطبين من الجرافيت.

يتصاعد غاز الكلور Cl_2 عند الأنود
$2Cl^-_{(aq)} \longrightarrow Cl^0_{2(g)} + 2e^-$

محلول $CuCl_2$

يترسب النحاس Cu على الكاثود
$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Cu^0_{(s)}$

خلية التحليل الكهربي لمحلول كلوريد النحاس (II)

• **يتفكك الإلكتروليت** «محلول كلوريد النحاس (II)» تبعًا للمعادلة التالية :

$$CuCl_{2(aq)} \longrightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + 2Cl^-_{(aq)}$$

• **تتأكسد أنيونات الكلوريد** (Cl^-) عند **الأنود (القطب الموجب)** متحولة إلى **غاز الكلور** (Cl_2) :

$$2Cl^-_{(aq)} \xrightarrow{\text{Oxidation}} Cl^0_{2(g)} + 2e^- \qquad E^\circ = -1.36\ V \quad \text{.............} ①$$

• **تُختزل كاتيونات النحاس** (Cu^{2+}) عند **الكاثود (القطب السالب)** متحولة إلى **ذرات نحاس** (Cu) تترسب على الكاثود :

$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \xrightarrow{\text{Reduction}} Cu^0_{(s)} \qquad E^\circ = +0.34\ V \quad \text{.............} ②$$

• وبجمع المعادلتين ①، ② نحصل على معادلة التفاعل الكلى :

$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2Cl^-_{(aq)} \longrightarrow Cu^0_{(s)} + Cl^0_{2(g)}$$

(Oxidation: $Cl^- \to Cl_2$ ، Reduction: $Cu^{2+} \to Cu$)

$$emf_{cell} = E^\circ_{oxid} + E^\circ_{red}$$
$$= (-1.36) + (+0.34) = -1.02\ V$$

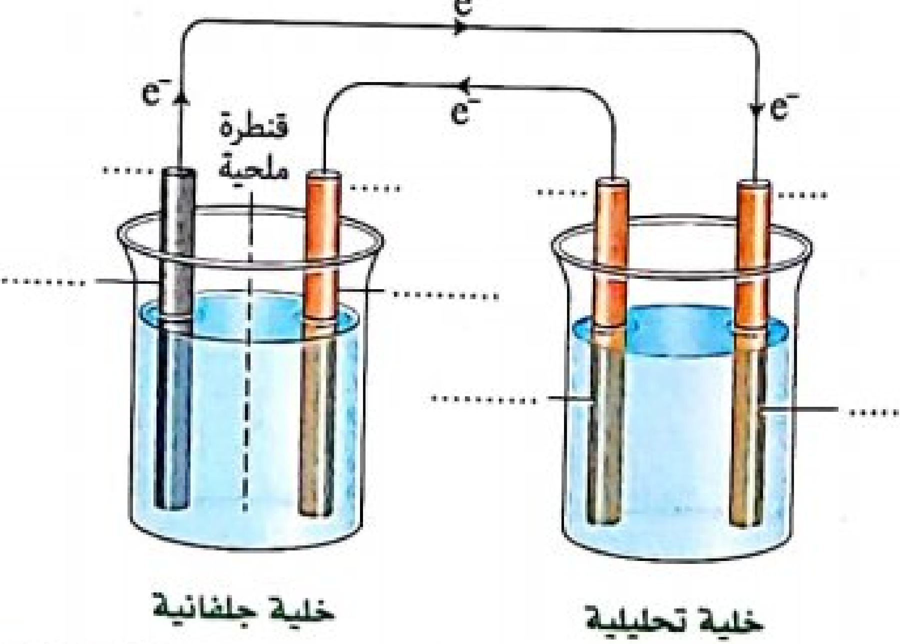
• والإشارة السالبة لجهد الخلية تعنى أن التفاعل الحادث **لا يتم تلقائيًا**.

• مما سبق يمكن المقارنة بين الخلايا الجلفانية و الخلايا التحليلية، كالتالى :

الخلايا الجلفانية	الخلايا التحليلية
تتحول فيها الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربية.	تتحول فيها الطاقة الكهربية إلى طاقة كيميائية.
الأنود هو القطب السالب، وتحدث عنده عملية الأكسدة.	الأنود هو القطب الموجب، وتحدث له أو عنده عملية الأكسدة.
الكاثود هو القطب الموجب، وتحدث له عملية الاختزال.	الكاثود هو القطب السالب، وتحدث له أو عنده عملية الاختزال.
قطبى الأنود والكاثود من مادتين مختلفتين.	قطبى الأنود والكاثود قد يكونوا من نفس المادة أو من مادتين مختلفتين.
تحتوى الخلية على إلكتروليتين مختلفين.	تحتوى الخلية على إلكتروليت واحد.
تتم فيها تفاعلات (أكسدة - اختزال) بشكل تلقائى.	تتم فيها تفاعلات (أكسدة - اختزال) بشكل غير تلقائى.
جهد الخلية (emf) يكون بإشارة موجبة.	جهد الخلية (emf) يكون بإشارة سالبة.
مثال : خلية دانيال.	مثال : خلية التحليل الكهربى لمحلول $CuCl_2$

أداء ذاتى

الشكل التخطيطى المقابل يوضح اتصال خلية تحليلية بخلية جلفانية، أكمل الفراغات الموضحة على الشكل بما يناسبها من البيانات التالية : (+ / - / أنود / كاثود).



قانونا فاراداى للتحليل الكهربى

- تقدر كمية الكهرباء بوحدة الكولوم (C) وهى تعتمد على :
  - شدة التيار الكهربى.
  - زمن مرور التيار الكهربى.
- لذا فإنه يمكن حساب كمية الكهرباء من العلاقة التالية :

كمية الكهرباء = شدة التيار × الزمن

- كمية الكهرباء: تقدر بوحدة الكولوم (C)
- شدة التيار: تقدر بوحدة الأمبير (A)
- الزمن: يقدر بوحدة الثانية (s)

- استنبط العالم فاراداى العلاقة بين كمية الكهرباء التى يتم إمرارها فى الإلكتروليت وكمية المادة التى يتم تحريرها عند القطبين.

وقد لخص هذه العلاقة فى قانونين يحملان اسمه، هما :

1. القانون الأول لفاراداى
2. القانون الثانى لفاراداى

Faraday

١ القانون الأول لفاراداى

ينص القانون الأول لفاراداى على أن كمية المادة المتكونة أو المستهلكة عند أى قطب سواء كانت صلبة أو غازية تتناسب تناسبًا طرديًا مع كمية الكهرباء المارة فى الإلكتروليت.

تحقيق القانون الأول لفاراداى

الخطوات

1. كوّن الخلية التحليلية الموضحة بالشكل المقابل.
2. مرر فى الإلكتروليت (محلول نترات الفضة) كميات مختلفة من الكهرباء.
3. قارن فى كل مرة بين كتلة الفضة المترسبة على الكاثود و كمية الكهرباء المارة فى محلول نترات الفضة.

بطارية
e^- e^-
جرافيت (أنود)
جرافيت (كاثود)
محلول نترات فضة (إلكتروليت)

كتلة Ag المترسبة على الكاثود (g): 0, 0.55, 1.1, 1.65, 2.2, 2.75
كمية الكهرباء (C): 500, 1000, 1500, 2000

الملاحظة

- تزداد كتلة الفضة المترسبة على الكاثود بزيادة كمية الكهرباء المارة فى محلول نترات الفضة.

الاستنتاج

- تتناسب كمية الفضة المترسبة على الكاثود تناسبًا طرديًا مع كمية الكهرباء المارة فى محلول نترات الفضة، وهو ما يحقق القانون الأول لفاراداى.

٢ القانون الثانى لفاراداى

- ينص القانون الثانى لفاراداى على أن كميات المواد المختلفة المتكونة أو المستهلكة بمرور نفس كمية الكهرباء فى عدة إلكتروليتات متصلة معًا على التوالى تتناسب مع كتلها المكافئة الجرامية.

يطلق على كتلة المادة الذائبة أو المتصاعدة أو المترسبة مصطلح الكتلة المتحررة

- ويطلق على كتلة المادة (العنصر) التى لها القدرة على فقد أو اكتساب مول واحد من الإلكترونات أثناء التفاعل الكيميائى مصطلح الكتلة المكافئة الجرامية.
- ويعبر عن القانون الثانى لفاراداى رياضيًا، كالتالى :

$$\frac{\text{الكتلة المتحررة من العنصر الأول}}{\text{الكتلة المكافئة الجرامية للعنصر الأول}} = \frac{\text{الكتلة المتحررة من العنصر الثانى}}{\text{الكتلة المكافئة الجرامية للعنصر الثانى}} = \frac{\text{الكتلة المتحررة من العنصر الثالث}}{\text{الكتلة المكافئة الجرامية للعنصر الثالث}}$$

- وتعين الكتلة المكافئة الجرامية للعنصر من العلاقة التالية :

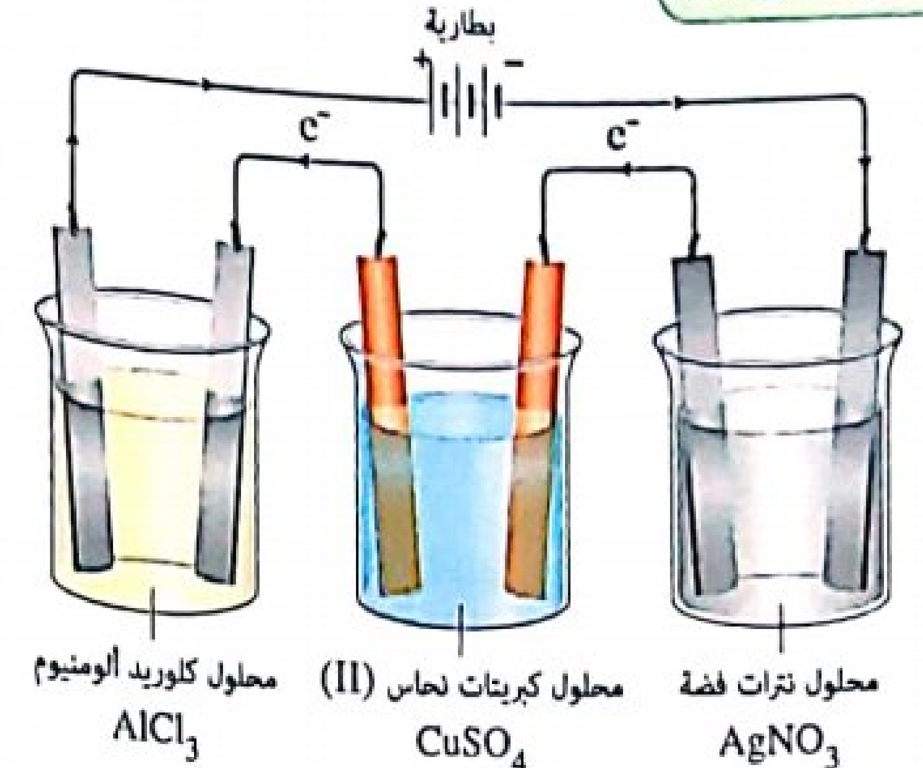
$$\text{الكتلة المكافئة الجرامية للعنصر} = \frac{\text{الكتلة الذرية الجرامية للعنصر (g/atom)}}{\text{عدد تأكسد أيون العنصر}}$$

تطبيق حساب الكتلة المكافئة الجرامية لعدة عناصر مختلفة. [Cl = 35.5 , Cu = 63.5 , Al = 27]

العنصر	حساب الكتلة المكافئة الجرامية للعنصر بدلالة: القانون	حساب الكتلة المكافئة الجرامية للعنصر بدلالة: التعريف
الكلور	الكتلة المكافئة الجرامية للكلور = $\frac{\text{الكتلة الذرية الجرامية للكلور Cl}}{\text{عدد تأكسد أيون الكلوريد } Cl^-}$ = $\frac{35.5}{1} = 35.5\ g$	$2Cl^-_{(aq)} \xrightarrow{\text{يفقد}} Cl^0_{2(g)} + 2e^-$ (2 mol) 2 × 35.5 g — 2 mol e^- ? g — 1 mol e^- الكتلة المكافئة الجرامية للكلور = $\frac{2 \times 35.5}{2} = 35.5\ g$
النحاس	الكتلة المكافئة الجرامية للنحاس = $\frac{\text{الكتلة الذرية الجرامية للنحاس Cu}}{\text{عدد تأكسد أيون النحاس } Cu^{2+}}$ = $\frac{63.5}{2} = 31.75\ g$	$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \xrightarrow{\text{يكتسب}} Cu^0_{(s)}$ (1 mol) 63.5 g — 2 mol e^- ? g — 1 mol e^- الكتلة المكافئة الجرامية للنحاس (II) = $\frac{63.5}{2} = 31.75\ g$

الألومنيوم	الكتلة المكافئة الجرامية للألومنيوم = $\frac{\text{الكتلة الذرية الجرامية للألومنيوم Al}}{\text{عدد تأكسد أيون الألومنيوم } Al^{3+}}$ = $\frac{27}{3} = 9\ g$	$Al^{3+}_{(aq)} + 3e^- \xrightarrow{\text{يكتسب}} Al^0_{(s)}$ (1 mol) 27 g 3 mol e^- ? g 1 mol e^- الكتلة المكافئة الجرامية للألومنيوم = $\frac{27}{3} = 9\ g$

تحقيق القانون الثانى لفاراداى



الخطوات

1. كوّن الخلايا التحليلية الموضحة بالشكل والمتصلة معًا على التوالى.
2. مرر نفس كمية الكهرباء فى إلكتروليت كل من الخلايا الثلاثة.
3. قارن بين كتل المواد (العناصر) المترسبة على كاثود كل خلية والكتلة المكافئة الجرامية لكل منها.

الملاحظة

كتلة الفضة المترسبة على كاثود خلية نترات الفضة > كتلة النحاس المترسبة على كاثود خلية كبريتات النحاس (II) > كتلة الألومنيوم المترسبة على كاثود خلية كلوريد الألومنيوم

- وذلك تبعًا للكتل المكافئة الجرامية لها :

$Ag = \frac{107.88}{1} = 107.88\ g$ $Cu = \frac{63.5}{2} = 31.75\ g$ $Al = \frac{27}{3} = 9\ g$

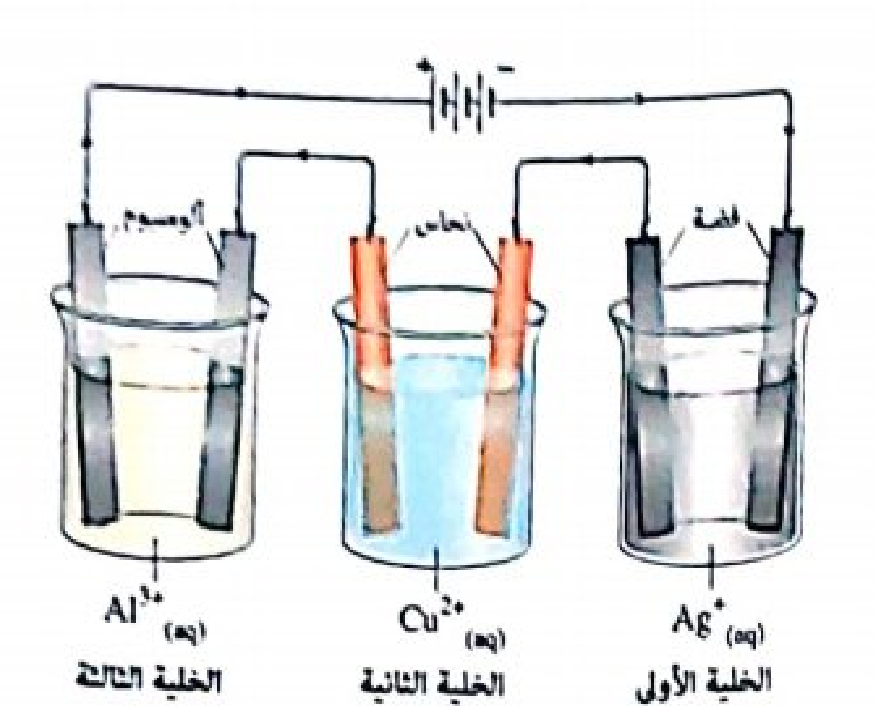
- أى بنسبة : 107.88 : 31.75 : 9

الاستنتاج

- تتناسب كتل المواد (العناصر) المترسبة عند مرور نفس كمية الكهرباء فى إلكتروليتات الخلايا المتصلة معًا على التوالى مع الكتلة المكافئة الجرامية لكل عنصر منها، وهو ما يحقق القانون الثانى لفاراداى.

تطبيق على القانون الثانى لفاراداى.

عند إمرار 3 mol من الإلكترونات فى الخلايا التحليلية الثلاث المتصلة معًا على التوالى والموضحة بالشكل المقابل فإن كمية المادة (العنصر) المترسبة عند كاثود كل خلية، تكون كما يلى :



فى الخلية الأولى	فى الخلية الثانية	فى الخلية الثالثة
$Ag^+_{(aq)} + e^- \xrightarrow{Red} Ag^0_{(s)}$	$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \xrightarrow{Red} Cu^0_{(s)}$	$Al^{3+}_{(aq)} + 3e^- \xrightarrow{Red} Al^0_{(s)}$
1 mol e^- $\xrightarrow{\text{يُرسب}}$ 1 mol Ag 3 mol e^- ⟶ ? mol Ag كمية الفضة المترسبة = $\frac{3 \times 1}{1}$ 3 mol =	2 mol e^- $\xrightarrow{\text{يُرسب}}$ 1 mol Cu 3 mol e^- ⟶ ? mol Cu كمية النحاس المترسبة = $\frac{3 \times 1}{2}$ 1.5 mol =	3 mol e^- $\xrightarrow{\text{يُرسب}}$ 1 mol Al كمية الألومنيوم المترسبة 1 mol =

مثال 1

أُمرت كمية من الكهرباء فى محلولين متصلين معًا على التوالى، يحتوى المحلول الأول على أيونات الذهب (III) Au^{3+} والثانى على أيونات النحاس (II) Cu^{2+}، فترسب على كاثود الخلية الأولى 9.38 g من الذهب، احسب كتلة النحاس المترسبة على كاثود الخلية الثانية. [Au = 197 , Cu = 63.5]

الحل

الكتلة المكافئة الجرامية للعنصر = $\frac{\text{الكتلة الذرية الجرامية للعنصر}}{\text{عدد تأكسد أيون العنصر}}$

الكتلة المكافئة الجرامية للذهب = $\frac{197}{3} = 65.67\ g$

الكتلة المكافئة الجرامية للنحاس = $\frac{63.5}{2} = 31.75\ g$

∵ $\frac{\text{كتلة النحاس المترسبة}}{\text{الكتلة المكافئة الجرامية للنحاس}} = \frac{\text{كتلة الذهب المترسبة}}{\text{الكتلة المكافئة الجرامية للذهب}}$

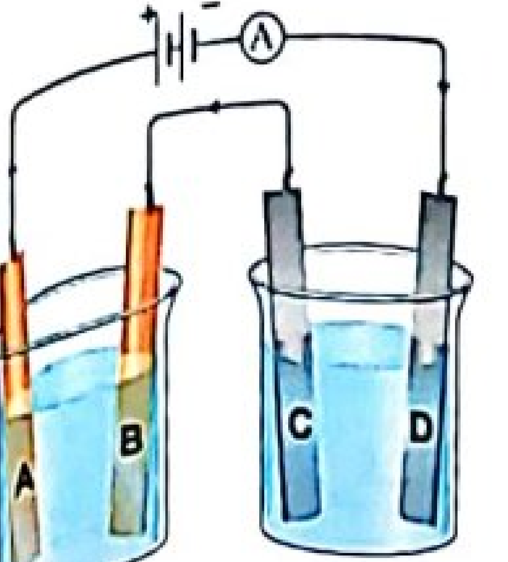
∴ كتلة النحاس المترسبة = $\frac{\text{كتلة الذهب المترسبة} \times \text{الكتلة المكافئة الجرامية للنحاس}}{\text{الكتلة المكافئة الجرامية للذهب}}$

$= \frac{31.75 \times 9.38}{65.67} = 4.535\ g$

مثال ٢

فى الدائرة الكهربية الموضحة بالشكل المقابل، ترسب 12.7 g من النحاس Cu على القطب B وترسب 14 g من السيريوم Ce على القطب D بعد مرور فترة زمنية معينة، احسب عدد تأكسد أيون السيريوم، علمًا بأن عدد تأكسد أيون النحاس هو +2

[Cu = 63.5 , Ce = 140]



الحل

$$\text{الكتلة المكافئة الجرامية للنحاس} = \frac{\text{الكتلة الذرية الجرامية للنحاس}}{\text{عدد تأكسد أيون النحاس } Cu^{2+}} = \frac{63.5}{2} = 31.75\ g$$

$$\because \frac{\text{كتلة النحاس المترسبة}}{\text{الكتلة المكافئة الجرامية للنحاس}} = \frac{\text{كتلة السيريوم المترسبة}}{\text{الكتلة المكافئة الجرامية للسيريوم}}$$

$$\therefore \text{الكتلة المكافئة الجرامية للسيريوم} = \frac{\text{كتلة السيريوم المترسبة} \times \text{الكتلة المكافئة الجرامية للنحاس}}{\text{كتلة النحاس المترسبة}}$$

$$= \frac{31.75 \times 14}{12.7} = 35\ g$$

$$\therefore \text{عدد تأكسد أيون السيريوم} = \frac{\text{الكتلة الذرية الجرامية للسيريوم}}{\text{الكتلة المكافئة الجرامية للسيريوم}} = \frac{140}{35} = +4$$

الفاراداى

يستنتج من :

- القانون الأول لفاراداى أن كمية الكهرباء (C) ∝ **كتلة المادة (العنصر) المتحررة (g).**
- القانون الثانى لفاراداى أن الكتلة المكافئة الجرامية (g) ∝ **كتلة المادة (العنصر) المتحررة (g).**

∴ كمية الكهرباء (C) × الكتلة المكافئة الجرامية (g) ∝ **كتلة العنصر المتحررة (g).**

كمية الكهرباء (C) × الكتلة المكافئة الجرامية (g) = مقدار ثابت × **كتلة العنصر المتحررة (g)**

- ولا تتوقف قيمة هذا المقدار الثابت على نوع العنصر المتحرر ولا على كمية الكهرباء المارة فى المحلول.

$$\therefore \text{كتلة العنصر المتحررة (g)} = \frac{\text{كمية الكهرباء (C)} \times \text{الكتلة المكافئة الجرامية (g)}}{\text{المقدار الثابت}} \quad ①$$

$$\text{ومنها :} \quad \frac{\text{كتلة العنصر المتحررة (g)}}{\text{الكتلة المكافئة الجرامية للعنصر (g)}} = \frac{\text{كمية الكهرباء (C)}}{\text{المقدار الثابت}} \quad ②$$

- فإذا كانت كتلة العنصر المتحررة = الكتلة المكافئة الجرامية للعنصر (g)

فإن قيمة المقدار الثابت = كمية الكهرباء المستخدمة (C)

- وقد أطلق على هذا المقدار الثابت الذى يحرر كتلة مكافئة جرامية من أى عنصر اسم الفاراداى (F) تكريمًا للعالم فاراداى.
- الفاراداى هو كمية الكهرباء اللازمة لتحرير (ذوبان أو تصاعد أو ترسيب) الكتلة المكافئة الجرامية لأى عنصر.

مثال ١

احسب كمية الكهرباء مقدرة بوحدة الفاراداى اللازمة لترسيب 21.6 g من الفضة من محلول نترات الفضة علمًا بأن تفاعل الكاثود :

$$Ag^{+}_{(aq)} + e^{-} \longrightarrow Ag^{0}_{(s)}$$

[Ag = 108]

الحل

$$\text{الكتلة المكافئة الجرامية للفضة} = \frac{\text{الكتلة الذرية الجرامية للفضة}}{\text{عدد تأكسد أيون الفضة } Ag^{+}}$$

$$= \frac{108}{1} = 108\ g$$

∵ يلزم لترسيب كتلة مكافئة جرامية من أى عنصر كمية كهرباء مقدارها 1 F

$$108\ g \xrightarrow{\text{يلزم لترسيبها}} 1\ F$$

$$21.6\ g \longrightarrow ?\ F$$

$$\therefore \text{كمية الكهرباء} = \frac{21.6}{108} = 0.2\ F$$

مثال ٢

عند إمرار كمية من الكهرباء مقدارها 0.5 F فى محلول إلكتروليتى ترسب 4.5 g من الفلز M احسب الكتلة المكافئة الجرامية لهذا العنصر.

الحل

$$\because \text{الكتلة المكافئة الجرامية للعنصر M} \xrightarrow{\text{يلزم لترسيبها}} 1\ F$$

$$4.5\ g \text{ من العنصر M} \longrightarrow 0.5\ F$$

$$\therefore \text{الكتلة المكافئة الجرامية للعنصر M} = \frac{4.5}{0.5} = 9\ g$$

مثال ٣

عند إجراء عملية تحليل كهربى لمحلول كلوريد النحاس (II) $CuCl_2$ لوحظ تكون مادة كتلتها 3.2 g عند الأنود، فما عدد مولات المادة المتكونة عند الكاثود ؟

[Cu = 63.5 , Cl = 35.5]

الحل

* المادة المتكونة عند الأنود : غاز الكلور Cl_2

$$2Cl^{-}_{(aq)} \longrightarrow Cl^{0}_{2(g)} + 2e^{-}$$

* المادة المتكونة عند الكاثود : ذرات النحاس

$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \longrightarrow Cu^{0}_{(s)}$$

$$\text{الكتلة المكافئة الجرامية للكلور} = \frac{35.5}{1} = 35.5\ g$$

$$\text{الكتلة المكافئة الجرامية للنحاس} = \frac{63.5}{2} = 31.75\ g$$

$$\because \frac{\text{كتلة النحاس المتكونة}}{\text{الكتلة المكافئة الجرامية للنحاس}} = \frac{\text{كتلة الكلور المتكونة}}{\text{الكتلة المكافئة الجرامية للكلور}}$$

$$\therefore \text{كتلة النحاس المتكونة عند الكاثود} = \frac{\text{كتلة الكلور المتكونة} \times \text{الكتلة المكافئة الجرامية للنحاس}}{\text{الكتلة المكافئة الجرامية للكلور}}$$

$$= \frac{31.75 \times 3.2}{35.5} = 2.86\ g$$

$$\text{عدد مولات النحاس المتكونة} = \frac{\text{الكتلة المتكونة}}{\text{الكتلة المولية}} = \frac{2.86}{63.5} = 0.045\ mol$$

حل آخر

$2Cl^-_{(aq)} \longrightarrow Cl^0_{2(g)} + 2e^-$

1 mol ——— 2 F

(2 × 35.5) g ⟵ تنتج ——— 2 F

3.2 g ⟵ ——— ? F

$$\therefore \text{كمية الكهرباء (C)} = \frac{2 \times 3.2}{2 \times 35.5} = 0.09\ F$$

$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Cu^0_{(s)}$

2 F ⟶ تنتج ——— 1 mol

0.09 F ⟶ ——— ? mol

$$\therefore \text{عدد مولات النحاس المتكونة} = \frac{0.09}{2} = 0.045\ mol$$

العلاقة بين الفاراداى و الكولوم (القانون العام للتحليل الكهربى)

- **وُجد بالتجربة العملية أنه** عند إمرار كمية من الكهرباء مقدارها كولوم واحد (1 C) فى محلول يحتوى على أيونات الفضة (مثل محلول $AgNO_3$)، فإنه يترسب عند الكاثود 1.118 mg (0.001118 g) من الفضة Ag
- الكولوم هو كمية الكهرباء اللازمة لترسيب 1.118 mg من الفضة.
- **وبالتالى يمكن إيجاد العلاقة بين الفاراداى والكولوم كالتالى :**

الكتلة المكافئة الجرامية للفضة = 107.88 g

∵ كولوم واحد (1 C) ⟵ يُرسب ⟵ 0.001118 g من الفضة

? C ⟵ يُرسب ⟵ 107.88 g من الفضة

$$\text{كمية الكهرباء بالكولوم اللازمة لترسيب كتلة مكافئة جرامية من الفضة} = \frac{107.88}{0.001118} \simeq 96500\ C$$

∵ كمية الكهرباء بالفاراداى اللازمة لترسيب كتلة مكافئة جرامية من الفضة = فاراداى واحد (1 F).

$$\therefore 1\ F = 96500\ C$$

- وينص **القانون العام للتحليل الكهربى** على أنه عند مرور كمية من الكهرباء مقدارها **1 F (96500 C)** فى إلكتروليت، فإن ذلك يؤدى إلى تحرير (ذوبان أو تصاعد أو ترسيب) كتلة مكافئة جرامية من المادة (العنصر) عند أحد الأقطاب.

- **وبالرجوع إلى قانون حساب الكتلة المكافئة الجرامية يمكن حساب كمية الكهرباء اللازمة لتحرير كتلة ذرية جرامية (mol = g/atom) من العناصر المختلفة، كالتالى :**

$$\text{الكتلة المكافئة الجرامية للعنصر} = \frac{\text{الكتلة الذرية الجرامية للعنصر (g/atom)}}{\text{عدد تأكسد أيون العنصر}}$$

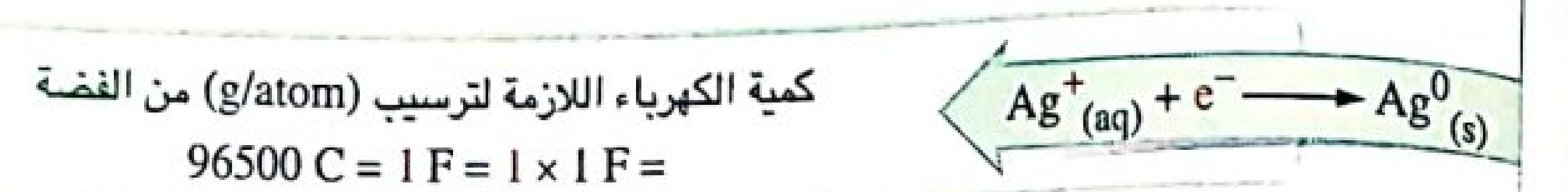
- **ومنها :**

الكتلة الذرية الجرامية للعنصر = الكتلة المكافئة الجرامية للعنصر × عدد تأكسد أيون العنصر

- الكتلة الذرية الجرامية للعنصر ⟵ (g/atom)
- الكتلة المكافئة الجرامية للعنصر ⟵ يلزم لتحريرها (96500 C) = (1 F)
- عدد تأكسد أيون العنصر ⟵ يساوى أيضًا عدد مولات الإلكترونات المفقودة أو المكتسبة

∴ كمية الكهرباء اللازمة لتحرير (g/atom) من العنصر = 1 F (96500 C) × عدد تأكسد أيون العنصر

تطبيق ① حساب كميات الكهرباء اللازمة لتحرير كتلة ذرية جرامية (g/atom) من بعض العناصر.



$Ag^+_{(aq)} + e^- \longrightarrow Ag^0_{(s)}$

كمية الكهرباء اللازمة لترسيب (g/atom) من الفضة = 1 × 1 F = 1 F = 96500 C

$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Cu^0_{(s)}$

كمية الكهرباء اللازمة لترسيب (g/atom) من النحاس = 2 × 1 F = 2 F = 2 × 96500 C

$Al^{3+}_{(aq)} + 3e^- \longrightarrow Al^0_{(s)}$

كمية الكهرباء اللازمة لترسيب (g/atom) من الألومنيوم = 3 × 1 F = 3 F = 3 × 96500 C

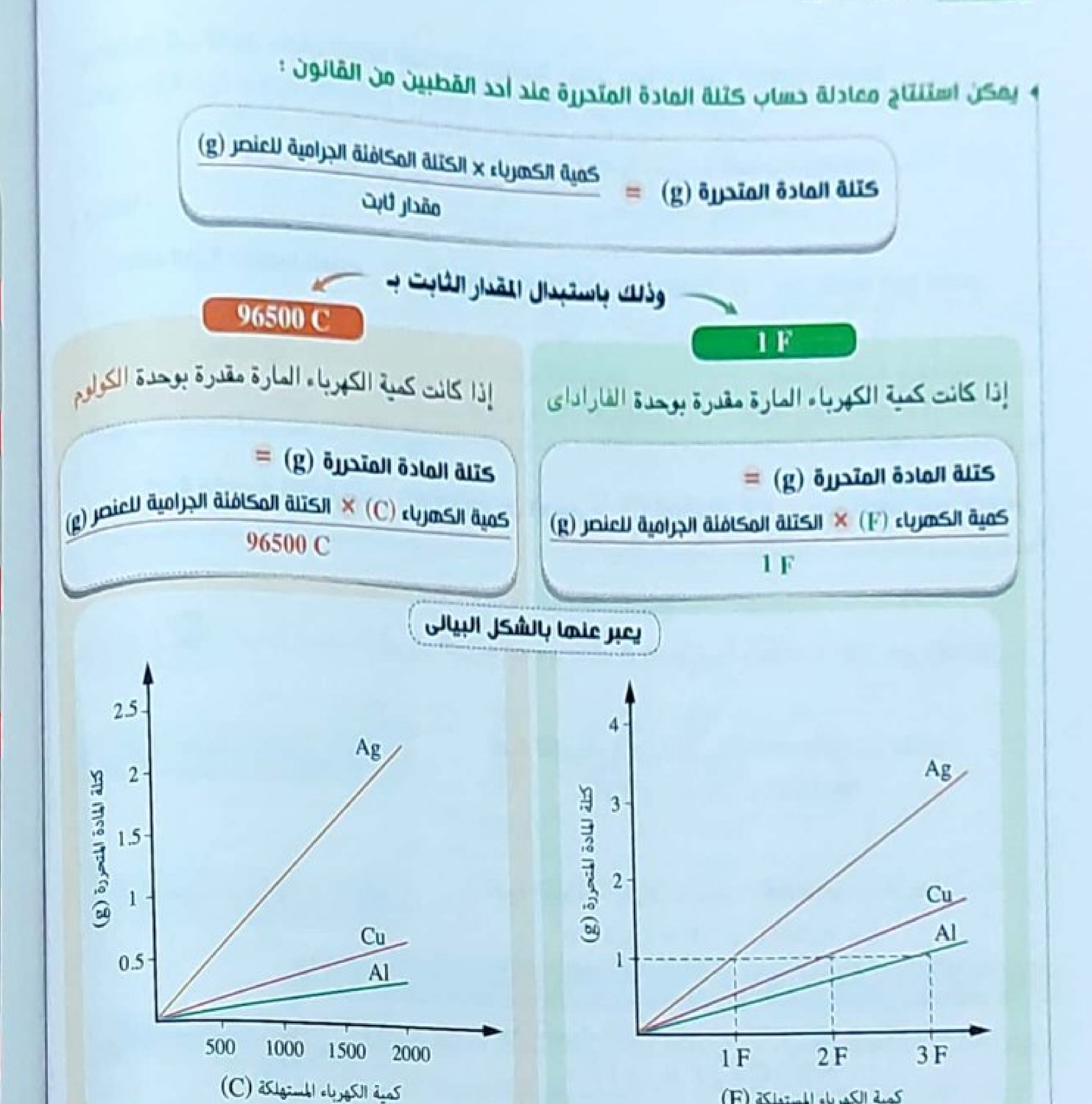
تطبيق ② حساب كميات الكهرباء اللازمة لتحرير مول من بعض الغازات.

$2H^+_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow H_{2(g)}$

كمية الكهرباء اللازمة لتصاعد (mol) من غاز الهيدروجين = 2 × 1 F = 2 F = 2 × 96500 C

$2O^{2-}_{(l)} \longrightarrow O_{2(g)} + 4e^-$

كمية الكهرباء اللازمة لتصاعد (mol) من غاز الأكسجين = 4 × 1 F = 4 F = 4 × 96500 C



ملخص القوانين المستخدمة فى حل مسائل التحليل الكهربى

١. كمية الكهرباء (C) = شدة التيار (A) × الزمن (s)

٢. الكتلة المكافئة الجرامية للعنصر (g) = الكتلة الذرية الجرامية للعنصر (g/atom) / عدد تأكسد أيون العنصر

٣. كتلة العنصر الأول المتحررة / الكتلة المكافئة الجرامية للعنصر الأول = كتلة العنصر الثانى المتحررة / الكتلة المكافئة الجرامية للعنصر الثانى

٤. العلاقة بين كتلة المادة المتحررة و كمية الكهرباء اللازمة لتحريرها :

كتلة المادة المراد تحريرها	كمية الكهرباء اللازمة لتحريرها
كتلة مكافئة جرامية	1 F = 96500 C
1 mol	1 F × عدد مولات الإلكترونات المفقودة أو المكتسبة
x mol	1 F × عدد المولات (x) × عدد مولات الإلكترونات

٥. كتلة المادة المتحررة (g) = كمية الكهرباء (F) × الكتلة المكافئة الجرامية (g) / 1 F

٦. كتلة المادة المتحررة (g) = كمية الكهرباء (C) × الكتلة المكافئة الجرامية (g) / 96500 C

مثال ①

احسب كتلة كل من الذهب و الكلور الناتجين من إمرار كمية من الكهرباء مقدارها 10000 C فى محلول مائى من كلوريد الذهب (III)، علمًا بأن تفاعلات القطبين، هما :

$$Au^{3+}_{(aq)} + 3e^- \longrightarrow Au^0_{(s)} \quad , \quad 2Cl^-_{(aq)} \longrightarrow Cl^0_{2(g)} + 2e^-$$

[Au = 196.98 , Cl = 35.5]

الحـــل

$$\text{الكتلة المكافئة الجرامية للعنصر} = \frac{\text{الكتلة الذرية الجرامية للعنصر}}{\text{عدد تأكسد أيون العنصر}}$$

$$\text{الكتلة المكافئة الجرامية للذهب} = \frac{196.98}{3} = 65.66\ g$$

$$\text{الكتلة المكافئة الجرامية للكلور} = \frac{35.5}{1} = 35.5\ g$$

$$\text{الكتلة المتحررة (الناتجة) (g)} = \frac{\text{الكتلة المكافئة الجرامية (g)} \times \text{كمية الكهرباء (C)}}{96500\ C}$$

$$\text{كتلة الذهب الناتجة} = \frac{10000 \times 65.66}{96500} = 6.8\ g$$

$$\text{كتلة الكلور الناتجة} = \frac{10000 \times 35.5}{96500} = 3.68\ g$$

حــل اخـر

$Au^{3+}_{(aq)}$	+ $3e^-$	$\longrightarrow$	$Au^0_{(s)}$
	3 F		1 mol
	3×96500 C	تُنتج $\longrightarrow$	196.98 g
	10000 C	$\longrightarrow$	? g

$$\text{كتلة الذهب الناتجة} = \frac{196.98 \times 10000}{3 \times 96500} = 6.8\ g$$

$2Cl^-_{(aq)}$	$\longrightarrow$	$Cl^0_{2(g)}$	+ $2e^-$
		1 mol	2 F
		(2×35.5) g	تُنتج $\longleftarrow$ 2×96500 C
		? g	$\longleftarrow$ 10000 C

$$\text{كتلة الكلور الناتجة} = \frac{2 \times 35.5 \times 10000}{2 \times 96500} = 3.68\ g$$

مثال ②

احسب كمية الكهرباء (C) اللازمة لتحرر 5.6 g من محلول كلوريد الحديد (III)، علمًا بأن تفاعل الكاثود : $Fe^{3+}_{(aq)} + 3e^- \longrightarrow Fe^0_{(s)}$

[Fe = 55.86]

الحـــل

$$\text{الكتلة المكافئة الجرامية للحديد (g)} = \frac{\text{الكتلة الذرية الجرامية للحديد}}{\text{عدد تأكسد أيون الحديد (III)}} = \frac{55.86}{3} = 18.62\ g$$

$$\text{كتلة الحديد المتحررة (g)} = \frac{\text{الكتلة المكافئة الجرامية للحديد (g)} \times \text{كمية الكهرباء (C)}}{96500\ C}$$

$$\therefore \text{كمية الكهرباء (C)} = \frac{96500 \times 5.6}{18.62} = 29022.56\ C$$

حــل اخـر

$Fe^{3+}_{(aq)}$	+ $3e^-$	$\longrightarrow$	$Fe^0_{(s)}$
	3 F		1 mol
	3×96500 C	تحرر $\longrightarrow$	55.86 g
	? C	$\longrightarrow$	5.6 g

$$\therefore \text{كمية الكهرباء (C)} = \frac{3 \times 96500 \times 5.6}{55.86} = 29022.56\ C$$

مثال ③

احسب الزمن (s) اللازم لترسيب 2.16 g من الفضة عند إمرار تيار كهربى شدته 32 A فى محلول مائى من نترات الفضة،

[Ag = 108]

علمًا بأن تفاعل الكاثود : $Ag^+_{(aq)} + e^- \longrightarrow Ag^0_{(s)}$

الحـــل

$$\text{الكتلة المكافئة الجرامية للفضة (g)} = \frac{\text{الكتلة الذرية الجرامية للفضة}}{\text{عدد تأكسد أيون الفضة } Ag^+} = \frac{108}{1} = 108\ g$$

$$\text{كتلة الفضة المترسبة (g)} = \frac{\text{الكتلة المكافئة الجرامية (g)} \times \text{كمية الكهرباء (C)}}{96500\ (C)}$$

$$\therefore \text{كمية الكهرباء (C)} = \frac{96500 \times 2.16}{108} = 1930\ C$$

$$\because \text{كمية الكهرباء (C)} = \text{شدة التيار (A)} \times \text{الزمن (s)}$$

$$\therefore \text{الزمن (s)} = \frac{\text{كمية الكهرباء (C)}}{\text{شدة التيار (A)}} = \frac{1930}{32} = 60.3\ s$$

مثال ④

أُمر تيار شدته 7 A فى محلول مائى من النترات لفترة زمنية قدرها 4 min، فازدادت كتلة الكاثود بمقدار 1.88 g

احسب الكتلة المكافئة الجرامية للكاتيون الموجود فى المحلول المائى.

الحل

كمية الكهرباء (C) = شدة التيار (A) × الزمن (s)

$= 7 \times 4 \times 60 = 1680\ C$

$$\text{الكتلة المترسبة (g)} = \frac{\text{الكتلة المكافئة الجرامية (g)} \times \text{كمية الكهرباء (C)}}{96500\ (C)}$$

$$\therefore \text{الكتلة المكافئة الجرامية} = \frac{96500 \times 1.88}{1680} \simeq 108\ g$$

مثال ⑤

احسب عدد مولات الألومنيوم الناتجة من التحليل الكهربى لمصهور أكسيد الألومنيوم Al_2O_3 عند مرور تيار كهربى فيه شدته 9.65 A لمدة 5 min [Al = 27]

علمًا بأن تفاعل الكاثود : $Al^{3+} + 3e^- \longrightarrow Al^0$

الحل

كمية الكهرباء (C) = شدة التيار (A) × الزمن (s)

$= 9.65 \times 5 \times 60 = 2895\ C$

$$\text{الكتلة المكافئة الجرامية للألومنيوم (g)} = \frac{\text{الكتلة الذرية الجرامية للألومنيوم}}{\text{عدد تكسد أيون الألومنيوم } Al^{3+}} = \frac{27}{3} = 9\ g$$

$$\text{كتلة الألومنيوم الناتجة (g)} = \frac{\text{الكتلة المكافئة الجرامية (g)} \times \text{كمية الكهرباء (C)}}{96500\ (C)}$$

$$= \frac{2895 \times 9}{96500} = 0.27\ g$$

$$\therefore \text{عدد مولات الألومنيوم الناتجة (mol)} = \frac{\text{كتلة الألومنيوم الناتجة}}{\text{الكتلة الذرية الجرامية للألومنيوم}} = \frac{0.27}{27} = 0.01\ mol$$

حل آخر

كمية الكهرباء (C) = $9.65 \times 5 \times 60 = 2895\ C$

$$Al^{3+} + 3e^- \longrightarrow Al^0$$

$3 \times 96500\ C \xrightarrow{\text{تنتج}} 1\ mol$

$2895\ C \longrightarrow ?\ mol$

$$\therefore \text{عدد مولات الألومنيوم الناتجة} = \frac{2895}{3 \times 96500} = 0.01\ mol$$

تطبيقات على التحليل الكهربى

من التطبيقات على عملية التحليل الكهربى :

1. عملية الطلاء الكهربى
2. عملية استخلاص الألومنيوم
3. عملية تنقية النحاس

١ عملية الطلاء الكهربى

هى عملية تكوين طبقة رقيقة من فلز معين على سطح فلز آخر لحمايته من التآكل أو لإكسابه مظهرًا جميلًا ولامعًا.

أهمية الطلاء الكهربى

1. حماية المواد المختلفة من التآكل وإكسابها شكلًا جماليًا.
2. رفع القيمة الاقتصادية لبعض الفلزات والمعادن الرخيصة بعد طلائها بالكروم أو الفضة أو الذهب.



أمثلة

- طلاء بعض أجزاء السيارات المصنوعة من الصلب بطبقة من الكروم.
- طلاء بعض الأدوات الصحية مثل الصنابير والخلاطات بالكروم أو الذهب.



ترس مطلى بالكروم



خلاط ماء مطلى بالذهب

خطوات الطلاء الكهربى لشوكة بطبقة من الفضة

1. ينظف سطح الشوكة جيدًا.
2. يوصل لوح من الفضة النقية بالقطب الموجب للبطارية ليعمل كأنود، بينما توصل الشوكة بالقطب السالب للبطارية، لتعمل ككاثود.
3. يُغمر كلًا من الأنود والكاثود فى محلول مائى من نترات الفضة (الإلكتروليت).

وعند مرور التيار الكهربى تحدث :

- عملية أكسدة لذرات فضة الأنود وتذوب فى المحلول

$$Ag^0_{(s)} \longrightarrow Ag^+_{(aq)} + e^-$$

- عملية اختزال لأيونات الفضة الموجودة فى المحلول عند الكاثود (سطح الشوكة) فتترسب ذرات الفضة على سطحها

$$Ag^+_{(aq)} + e^- \longrightarrow Ag^0_{(s)}$$

بطارية
e^- e^-
Ag (أنود)
شوكة (كاثود)
Ag^+
محلول نترات فضة (إلكتروليت)

مثال

أمر تيار كهربى مستمر شدته 18 A لمدة 1 h فى محلول كبريتات النيكل (II) $NiSO_4$ لطلاء وجهى رقيقة من معدن رخيص مربعة الشكل طول ضلعها 4 cm

احسب سُمك طبقة الطلاء، علمًا بأن كثافة النيكل $8.9\ g/cm^3$ 　[Ni = 58.7]

الحل

كمية الكهرباء (C) = شدة التيار (A) × الزمن (s)

$= 18 \times 60 \times 60 = 64800\ C$

الكتلة المكافئة الجرامية للنيكل (g) = $\frac{\text{الكتلة الذرية الجرامية للنيكل}}{\text{عدد تأكسد أيون النيكل } Ni^{2+}} = \frac{58.7}{2} = 29.35\ g$

كتلة النيكل المترسبة (كتلة الطلاء) (g) = $\frac{\text{الكتلة المكافئة الجرامية للنيكل (g)} \times \text{كمية الكهرباء (C)}}{96500\ (C)}$

$= \frac{64800 \times 29.35}{96500} = 19.71\ g$

مساحة سطح طلاء النيكل (cm^2) = مساحة الوجه الواحد × 2 = (طول الضلع × نفسه) × 2

$= (4 \times 4) \times 2 = 32\ cm^2$

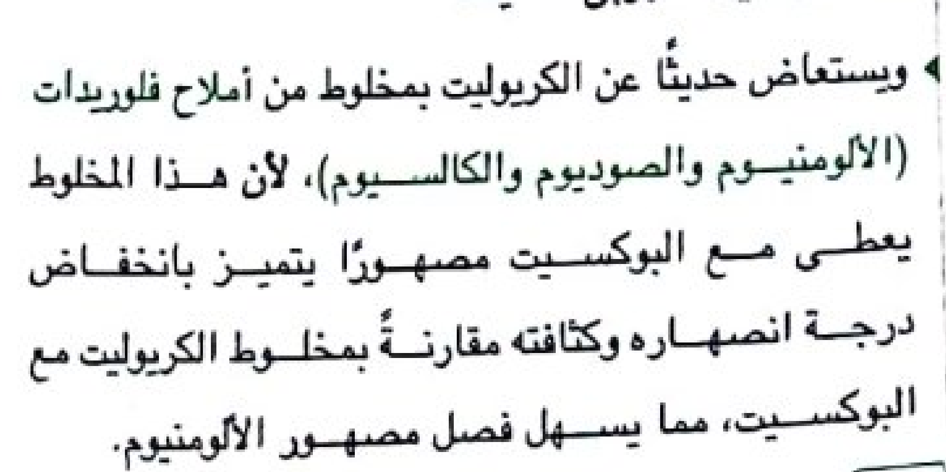
حجم طبقة الطلاء = $\frac{\text{الكتلة (g)}}{\text{الكثافة } (g/cm^3)} = \frac{19.71}{8.9} = 2.21\ cm^3$

سُمك طبقة الطلاء = $\frac{\text{حجم طبقة الطلاء } (cm^3)}{\text{مساحة سطح الطلاء } (cm^2)} = \frac{2.21}{32} = 0.07\ cm$

٢ عملية استخلاص الألومنيوم من خام البوكسيت

- يستخلص الألومنيوم من خام البوكسيت (Al_2O_3) المذاب فى مصهور الكريوليت (Na_3AlF_6) والذى يضاف إليه قليلاً من الفلورسبار (CaF_2)، لخفض درجة انصهار المخلوط من 2045°C إلى 950°C ، بالإضافة إلى أنه يزيد من التوصيل الكهربى للخليط.





خام البوكسيت　　الكريوليت

- ويستعاض حديثًا عن الكريوليت بمخلوط من أملاح فلوريدات (الألومنيوم والصوديوم والكالسيوم)، لأن هذا المخلوط يعطى مع البوكسيت مصهورًا يتميز بانخفاض درجة انصهاره وكثافته مقارنةً بمخلوط الكريوليت مع البوكسيت، مما يسهل فصل مصهور الألومنيوم.

خطوات استخلاص الألومنيوم من خام البوكسيت بالتحليل الكهربى



خلية التحليل الكهربى للبوكسيت

1. تُوصل أسطوانات من الجرافيت (الكربون) بالقطب الموجب لمصدر كهربى، لتعمل كأنود.
2. يُوصل الجرافيت المبطن لجسم إناء الخلية – المصنوع من الحديد – بالقطب السالب للمصدر الكهربى، ليعمل ككاثود.
3. يتفكك مصهور البوكسيت، تبعًا للمعادلة :

$$Al_2O_{3(l)} \longrightarrow 2Al^{3+}_{(l)} + 3O^{2-}_{(l)}$$

وعند مرور التيار الكهربى تحدث :

- عملية أكسدة لأيونات الأكسجين عند الأنود.

$$3O^{2-}_{(l)} \longrightarrow \frac{3}{2}O_{2(g)} + 6e^- \quad \text{.........} ①$$

- عملية اختزال لأيونات الألومنيوم عند الكاثود.

$$2Al^{3+}_{(l)} + 6e^- \longrightarrow 2Al^0_{(l)} \quad \text{.........} ②$$

وبجمع المعادلتين ① ، ② نحصل على معادلة التفاعل الكلى :

$$2Al^{3+}_{(l)} + 3O^{2-}_{(l)} \longrightarrow 2Al^0_{(l)} + \frac{3}{2}O_{2(g)}$$

(Oxidation: $O^{2-} \rightarrow O_2$ ، Reduction: $Al^{3+} \rightarrow Al^0$)

- ويُسحب الألومنيوم من الخلية من خلال فتحة خاصة بذلك.

فسر: يلزم تغيير أسطوانات الجرافيت فى خلية التحليل الكهربى للبوكسيت من وقت لآخر.

لتآكلها، نتيجة تفاعلها مع غاز الأكسجين المتصاعد من عملية الأكسدة مكونة غازى أول وثانى أكسيد الكربون.

$$2C_{(s)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} \longrightarrow CO_{(g)} + CO_{2(g)}$$

يتآكل الجرافيت بعد فترة من تشغيل الخلية لتحوله إلى غازى CO ، CO_2

٣ تنقية النحاس بعد استخلاصه من خاماته

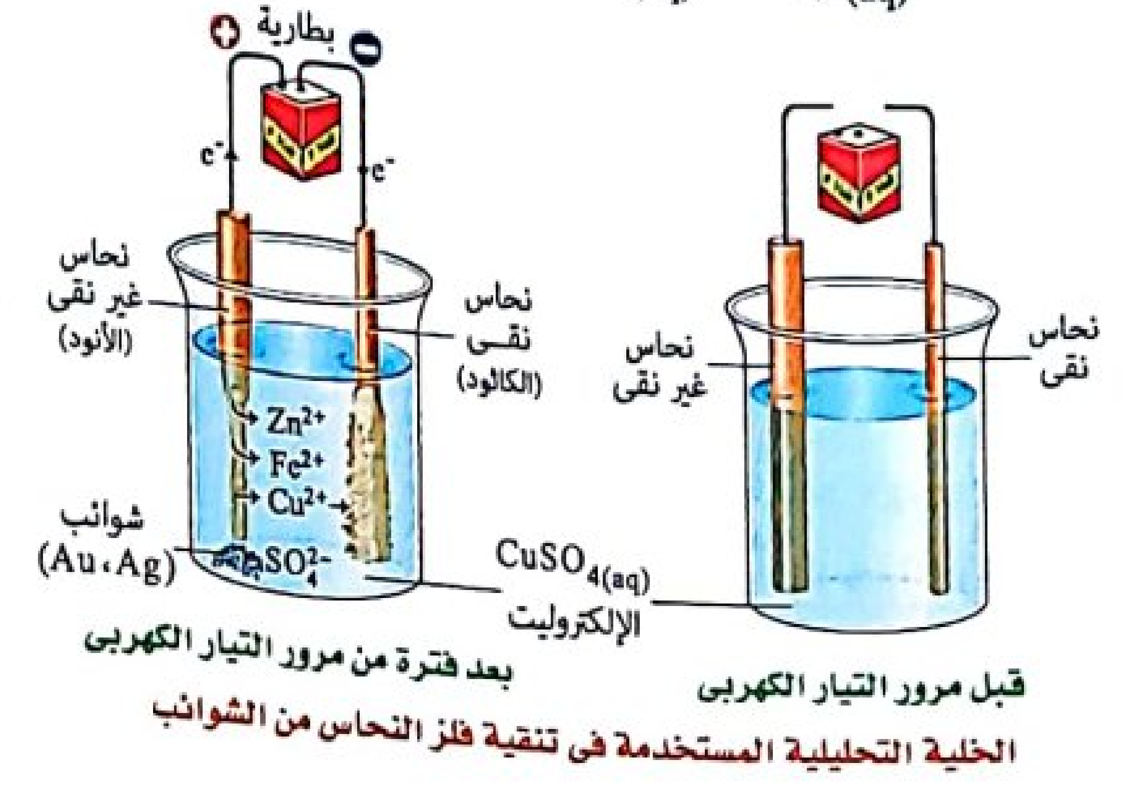
- المعادن التى يتم استخلاصها من خاماتها تكون درجة نقاوتها أقل من درجة النقاوة المطلوبة لاستخدامات معينة وهو ما يقلل من كفاءتها.
- فالنحاس الذى نقاوته 99% يحتوى على شوائب الخارصين والحديد والفضة والذهب، وهذه الشوائب تقلل من جودته ومن قدرته على توصيل الكهرباء.

لذا تجرى عملية تنقية للنحاس الذى يراد استخدامه فى صناعة الأسلاك الكهربية ويتم ذلك بالتحليل الكهربى.

• خطوات تنقية فلز النحاس من الشوائب

1. يُوصل فلز النحاس غير النقى بالقطب الموجب لمصدر كهربى، ليعمل كأنود.
2. يُوصل سلك (رقائق) من النحاس النقى بالقطب السالب للمصدر الكهربى، ليعمل ككاثود.
3. يغمر كلًا من الأنود والكاثود فى إلكتروليت من محلول مائى من كبريتات النحاس (II) $CuSO_4$ والذى يتفكك تبعًا للمعادلة :

$$CuSO_{4(aq)} \longrightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + SO^{2-}_{4\,(aq)}$$



الخلية التحليلية المستخدمة فى تنقية فلز النحاس من الشوائب

- وعند مرور التيار الكهربى تحدث :
  - عملية أكسدة لذرات النحاس عند الأنود $Cu^0_{(s)} \longrightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^-$
  - عملية اختزال لأيونات النحاس عند الكاثود لتترسب ذرات النحاس النقية عليه $Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Cu^0_{(s)}$
- أما الشوائب الموجودة فى مادة الأنود، فإن :
  - بعضها (مثل : الخارصين والحديد) يتأكسد ويذوب فى المحلول.

$$Zn^0_{(s)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$$

$$Fe^0_{(s)} \longrightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^-$$

  - بعضها الآخر (مثل الفضة والذهب) لا يتأكسد ولكنه يترسب فى المحلول أسفل الأنود.
- وبمرور وقت تشغيل الخلية :
  - تقل كتلة الأنود.
  - تزداد كتلة الكاثود.

ملحوظات

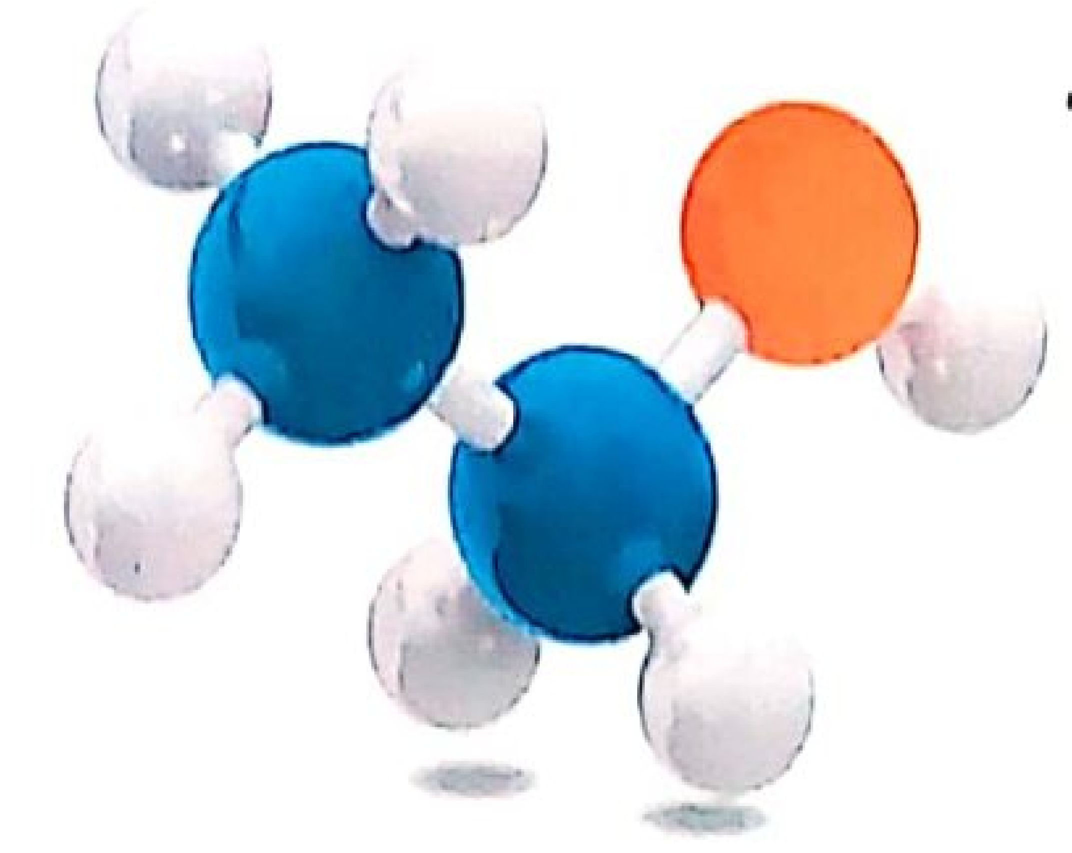
(١) لا تترسب ذرات الخارصين والحديد على كاثود خلية تنقية فلز النحاس.
لصعوبة اختزال أيونات الخارصين Zn^{2+} والحديد (II) Fe^{2+}، لصغر جهود اختزالها مقارنةً بجهد اختزال أيونات النحاس (II) Cu^{2+}

(٢) أهمية عملية تنقية النحاس بعد استخلاصه من خاماته.
لأنه يتم الحصول منها على نحاس بدرجة نقاوة عالية تصل إلى 99.95% يستخدم فى صناعة الأسلاك الكهربية، بالإضافة إلى إمكانية فصل بعض المعادن النفيسة (مثل : الفضة والذهب) والتى توجد مع النحاس غير النقى كشوائب.

تركيزك على طول الطريق و صعوبته
يصيبك بالملل
أما التركيز باستمرار على الهدف والحلم المرجو
يجعلك تتخطى كل العقبات
عكس كل التوقعات

الباب 5

الكيمياء العضوية



نبذة تاريخية عن الكيمياء العضوية

- استخدم الإنسان منذ القدم الكثير من المواد المستخلصة من النباتات والحيوانات، مثل :
  - الدهون والزيوت.
  - السكر.
  - الخل.
  - الكحول.
  - العطور.


جدارية بمقبرة حور محب بوادى الملوك محتفظة بألوانها

- استخدم قدماء المصريين العقاقير فى عمليات التحنيط وكذلك الأصباغ ذات الألوان الثابتة فى تلوين جدران المعابد والتى مازالت ناصعة حتى الآن.

- فى عام 1806 قسم العالم برزيليوس المركبات إلى نوعين، هما :
  - مركبات غير عضوية يمكن الحصول عليها من مصادر معدنية بالقشرة الأرضية.
  - مركبات عضوية تستخلص من أصل نباتى أو حيوانى.

نظرية القوى الحيوية


Berzelius

وضع العالم برزيليوس نظرية فى تفسير كيفية تكوُّن المركبات العضوية أطلق عليها نظرية القوى الحيوية وهى تنص على أن المركبات العضوية تتكون داخل خلايا الكائنات الحية بواسطة قوى حيوية، ولا يمكن تحضيرها فى المختبرات (المعامل).

فشل نظرية القوى الحيوية

- فى عام 1828 وجه العالم الألمانى **فوهلر** ضربة قاضية للنظرية القوى الحيوية، حيث تمكن من تحضير اليوريا (البولينا) فى المعمل وهى من المركبات العضوية التى تتكون فى بول الثدييات وذلك بتسخين محلول مائى لمركبين غير عضويين هما كلوريد الأمونيوم وسيانات الفضة.

- $NH_4Cl_{(aq)} + AgCNO_{(aq)} \longrightarrow AgCl_{(s)} + NH_4CNO_{(aq)}$

كلوريد الأمونيوم — سيانات الفضة — سيانات الأمونيوم (محلول مائى)

- $NH_4CNO_{(aq)} \xrightarrow{\Delta} H_2N-CO-NH_{2(s)}$

سيانات الأمونيوم (محلول مائى) — اليوريا

أداء ذاتى

وضح بالمعادلات الكيميائية كيفية الحصول على مركب عضوى من محلول مائى لمركبين غير عضويين.

....

....

....

....

- وكانت هذه هى البداية التى انطلق منها العلماء ليملئوا الدنيا بمركباتهم العضوية فى شتى مجالات الحياة، من :
  - عقاقير.
  - منظفات.
  - أصباغ.
  - بلاستيك.
  - أسمدة.
  - مبيدات حشرية.

  وغيرها ....

المفهوم الحديث للمركبات العضوية

- أصبحت المادة العضوية تُعرف على أساس **بنيتها التركيبية** وليس على أساس مصدرها، **وذلك لأن** معظم المركبات العضوية التى تحضر فى المختبرات لا تتكون بالضرورة داخل أجسام الكائنات الحية.

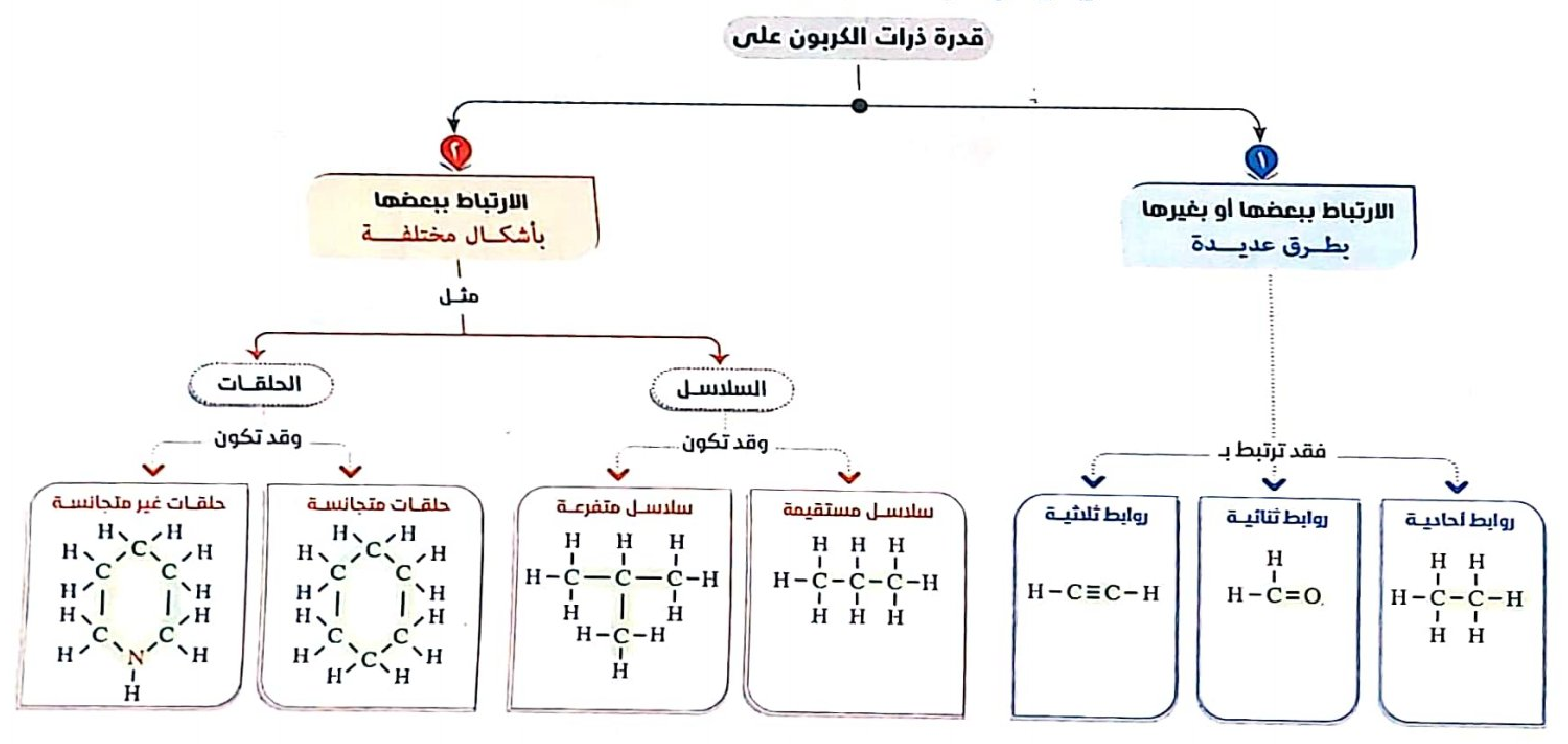
- يعرف العلم الذى يهتم بدراسة مركبات الكربون باستثناء أكاسيد الكربون وأملاح الكربونات والسيانيد

  بعلم الكيمياء العضوية

- **عدد المركبات العضوية** يتخطى العشرة ملايين ويزداد يومًا بعد يوم.

  أما **المركبات غير العضوية** فعددها لا يتخطى النصف مليون.

  اى ان النسبة بين عدد المركبات العضوية إلى عدد المركبات غير العضوية ٢٠ : ١ تقريبًا.



وبشــكل عام ترجع وفرة عدد المركبات العضوية إلى قدرة ذرات الكربون على الارتباط ببعضها أو بغيرها بروابط أحادية أو ثنائية أو ثلاثية أو الارتباط ببعضها بأشكال مختلفة كسلاسل مستقيمة أو متفرعة أو كحلقات متجانسة أو غير متجانسة.

* تختلف المركبات العضوية عن المركبات غير العضوية فى كثير من الخواص، والتى يوضحها التدريب التالى :



تدريب عملى
المقارنة بين خواص المركبات العضوية و المركبات غير العضوية

- احضر بعض :

- المواد العضويــــة الصلبة :





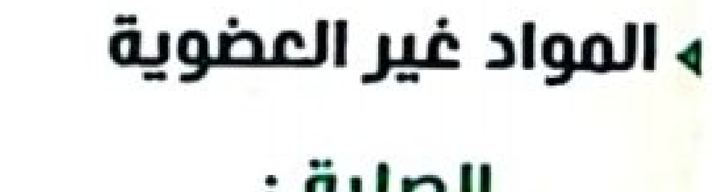
مثل



شمع البرافيــن — النفثالين



- المواد غير العضوية الصلبة :











مثل



كبريتات النحــاس (II) الزرقاء

- المواد العضويــــة السائلة :







مثل



الأسيتــــون — الكحول الإيثيلى

- المواد غير العضوية السائلة :





مثل



المــــــاء

- قارن بين هذه المواد من حيث :

- ▫ الذوبان.
- ▫ درجتى الانصهار والغليان.
- ▫ قابلية الاشتعال.
- ▫ الرائحة.
- ▫ التوصيل الكهربى.

الاستنتاج

• يستنتج من هذه التجارب وغيرها الفرق بين المركبات العضوية و المركبات غير العضوية، كما يوضحها الجدول التالى :

أوجه المقارنة	المركبات العضوية	المركبات غير العضوية
الذوبان	لا تذوب فى الماء غالبًا، وتذوب فى المذيبات العضوية مثل البنزين	تذوب فى الماء غالبًا
درجتى الانصهار و الغليان	منخفضة	مرتفعة
قابلية الاشتعال	تشتعل وينتج دائمًا : H_2O ، CO_2	معظمها غير قابل للاشتعال وما يشتعل منها ينتج غازات أخرى
الرائحة	لها روائح مميزة غالبًا	عديمة الرائحة غالبًا
التوصيل الكهربى	مواد لاإلكتروليتية غالبًا لا توصل التيار الكهربى، لعدم قدرتها على التأين	بعضها مواد إلكتروليتية توصل التيار الكهربى، لقدرتها على التأين
التركيب الكيميائى	تحتوى على عنصر الكربون بشكل أساسى	تحتوى على عناصر متعددة وقد يكون منها عنصر الكربون
أنواع الروابط فى الجزىء	روابط تساهمية	قد تكون روابط أيونية أو تساهمية
سرعة التفاعلات	بطيئة، لأنها تتم بين جزيئات	سريعة، لأنها تتم بين أيونات غالبًا
البلمرة أو التجمع انظر صفحة (٢٨٢)	تتميز معظمها بقدرتها على تكوين بوليمرات	لا توجد غالبًا
المشابهة الجزيئية (الأيزوميرزم)	توجد بين كثير من المركبات	لا توجد غالبًا

• وللتعرف على مفهوم المشابهة الجزيئية (الأيزوميرزم) ...

يلزم التعرف أولًا على مفهومى **الصيغة الجزيئية** و **الصيغة البنائية** للمركبات العضوية.

الصيغة الجزيئية و الصيغة البنائية

الصيغة الجزيئية	الصيغة البنائية
الصيغة الجزيئية هي صيغة تبين نوع وعدد ذرات كل عنصر في المركب	**الصيغة البنائية** هي صيغة تبين نوع وعدد ذرات كل عنصر في المركب وطريقة ارتباط الذرات مع بعضها بالروابط التساهمية
مثال	
C_3H_8	H H H H–C–C–C–H H H H

تراكم معرفي

الصيغة الأولية للمركب تُعبر عن أبسط نسبة عددية بين ذرات عناصر جزيء المركب.

مثال

الصيغة الجزيئية للجلوكوز $C_6H_{12}O_6$ ← بالقسمة على 6 ← الصيغة الأولية للجلوكوز CH_2O

◂ ولكل عنصر يدخل في تركيب المركبات العضوية تكافؤ محدد وثابت يتضح من عدد الروابط التساهمية المحيطة بكل ذرة من ذراته، كما يتضح من الأمثلة الموضحة بالجدول التالي :

العنصر	التكافؤ	الارتباط التساهمي	تطبيق
الهيدروجين $_1H$	أحادى	H–	H H–C–H H
الكربون $_6C$ (2 ، 4)	رباعى	–C– (رباعي الروابط الأحادية)	H H H–C–C–H H H
		–C=	H H H–C=C–H
		–C≡	H–C≡C–H
الأكسچين $_8O$ (2 ، 6)	ثنائى	–O–	H H H–C–O–C–H H H
		O=	H O H H–C–C–C–H H H
النيتروچين $_7N$ (2 ، 5)	ثلاثى	–N–	H H H–C–N–H H
		–N=	H C H–C C–H H–C C–H N
		N≡	H H–C–C≡N H
عناصر X (الهالوچينات) مثل (F ، Cl ، Br ، I)	أحادى	X–	H H–C–Cl H

طرق تمثيل الصيغ البنائية للمركبات العضوية

◂ هناك عدة طرق لتمثيل الصيغ البنائية للمركبات العضوية، منها :

الصيغة البنائية المفصلة «صيغة كيكول»	الصيغة البنائية المكثفة
تعطى صورة مفصلة لكل الذرات والروابط فى الجزيء	يتم فيها تجميع الوحدات المتكررة مع بعضها مع حذف الروابط فى معظم الأحيان

تطبيق

	C_4H_{10}	
H H H H H–C–C–C–C–H H H H H		$CH_3(CH_2)_2CH_3$

	$C_6H_{12}O_6$	
H–C=O H–C–OH HO–C–H H–C–OH H–C–OH HO–C–H H		CHO $(CHOH)_4$ CH_2OH

مثال ١

ارسم الصيغة البنائية للمركبات التالية :

• C_2H_5Cl • C_3H_6 (يحتوى على رابطة =) • C_3H_4 (يحتوى على رابطة ≡) • CH_4O

فكرة الحل

يلزم أن تحاط كل ذرة من ذرات عنصر :

* الكربون بأربعة روابط تساهمية.
* الهيدروجين برابطة واحدة تساهمية.
* الأكسجين برابطتين تساهميتين.
* الكلور برابطة واحدة تساهمية.

الحل

الصيغة الجزيئية	C_2H_5Cl	C_3H_6	C_3H_4	CH_4O
الصيغة البنائية	H H I I H–C–C–Cl I I H H	H H H I I I H–C–C=C–H I H	H I H–C–C≡C–H I H	H I H–C–O–H I H

مثال ٢

أعد كتابة الصيغ البنائية الآتية بطريقة صحيحة، بشرط عدم تغيير صيغتها الجزيئية :

(١)
$$\begin{array}{c} \qquad\qquad\qquad\qquad CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ CH_3-CH-CH_2-CH-CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad CH_3 \end{array}$$

(٢)
$$\begin{array}{c} \quad O \\ \quad | \\ CH_2-C-CH_2=CH_2 \end{array}$$

الحل

(١)
$$\begin{array}{c} \qquad\qquad\qquad\qquad CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ CH_3-CH_2-CH_2-C-CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad CH_3 \end{array}$$

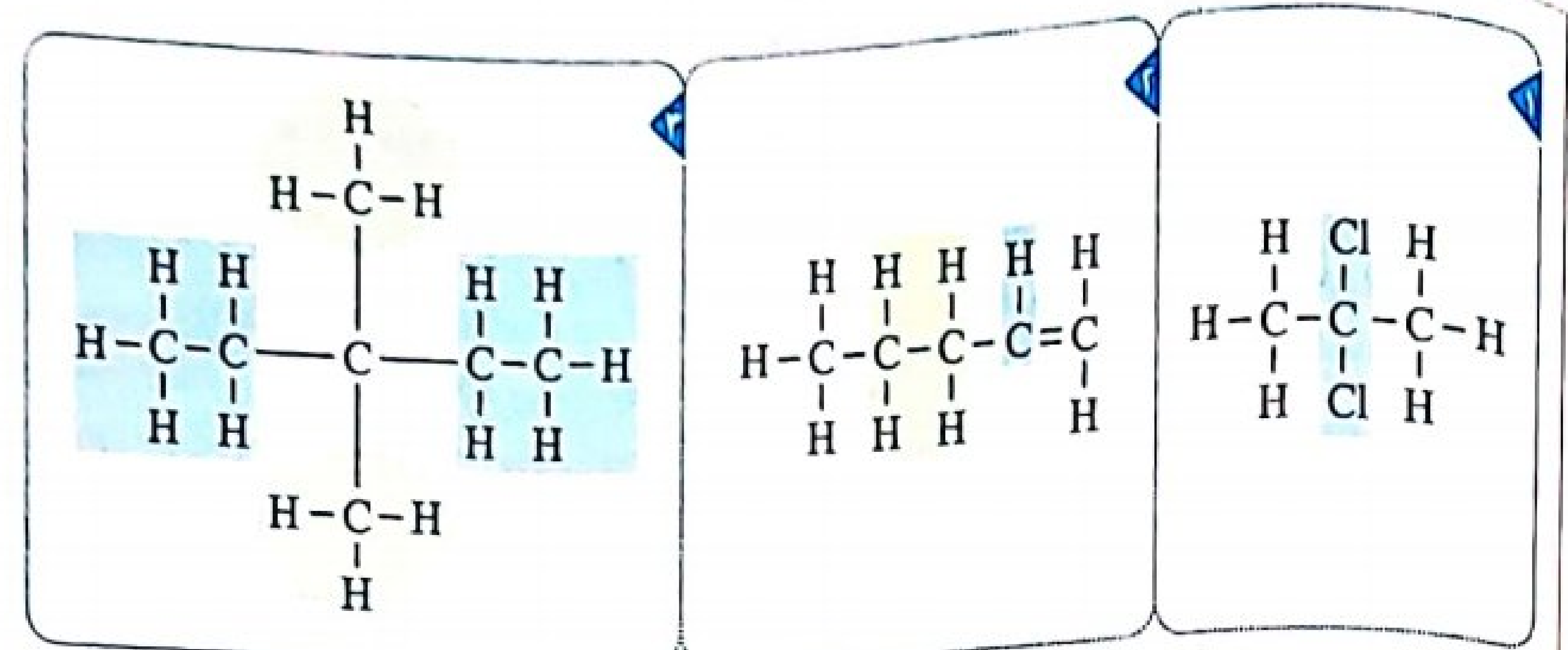
(٢)
$$\begin{array}{c} \quad O \\ \quad \| \\ CH_3-C-CH=CH_2 \end{array}$$

مثال ٣

حول الصيغ البنائية المكثفة الآتية إلى صيغ بنائية تتضح فيها الروابط التساهمية :

(١) $CH_3CCl_2CH_3$ (٢) $CH_3(CH_2)_2CHCH_2$ (٣) $(CH_3)_2C(CH_2CH_3)_2$

الحل



النماذج الجزيئية

* لا تعبر الصيغة البنائية عن الشكل الصحيح للجزيء، لأنها تُظهر الجزيء وكأنه مسطحًا إلا أنه مجسمًا تتجه ذراته فى الأبعاد الفراغية الثلاثة.
* ولتوضيح الشكل الصحيح للجزيء تستخدم النماذج الجزيئية وهى نماذج تُمثل فيها ذرات كل عنصر بلون و حجم محددين.
* ومن هذه النماذج .. نموذج الكرات و العصى والنموذج الفراغى ويوضحهما الجدول التالى :

ذرة كربون
ذرة أكسچين
ذرة نيتروچين
ذرة هيدروچين
رابطة

مكونات نموذج الكرات والعصى

الجزيء	نموذج الكرات و العصى	النموذج الفراغى
CH_4		
C_2H_5OH		

الأيزوميرزم (المشابهة الجزيئية) (التشكل)

هى ظاهرة اتفاق عدة مركبات عضوية فى صيغة جزيئية واحدة واختلافها فى الصيغ البنائية وبالتالى اختلافها فى الخواص الفيزيائية والكيميائية.

تطبيق ① مركب الكحول الإيثيلى ومركب إثير ثنائى الميثيل أيزومران لهما نفس الصيغة الجزيئية ولكنهما يختلفان فى الصيغة البنائية وبالتالى يختلفان فى الخواص الفيزيائية والكيميائية، كما يتضح من الجدول التالى :

المركب	الكحول الإيثيلى	إثير ثنائى الميثيل
الصيغة الجزيئية	C_2H_6O	
الصيغة البنائية	$H-C(H)(H)-C(H)(H)-O-H$	$H-C(H)(H)-O-C(H)(H)-H$
	CH_3-CH_2-OH	CH_3-O-CH_3
نموذج الكرات و العصى		
الحالة الفيزيائية	سائل	غاز
درجة الغليان	78.5°C	−29.5°C
درجة الانصهار	−117.3°C	−138°C
التفاعل مع الصوديوم	يتفاعل	لا يتفاعل

تطبيق ② أيزومرى البروبانون و البروبانال :

المركب	البروبانون	البروبانال
الصيغة الجزيئية	C_3H_6O	
الصيغة البنائية	$H-C(H)(H)-C(=O)-C(H)(H)-H$	$H-C(H)(H)-C(H)(H)-C(=O)-H$
	$CH_3-C(=O)-CH_3$	$CH_3-CH_2-C(=O)-H$

مثال ①

ارسم الأيزومرات المحتملة للمركب الذى صيغته الجزيئية C_5H_{12}

فكرة الحل

الحل

① **يُرسم** أولاً سلسلة مستقيمة من ذرات الكربون الخمسة

```
C - C - C - C - C
1   2   3   4   5
```

تضاف ذرات الهيدروجين إليها بحيث تحاط كل ذرة كربون بأربعة روابط تساهمية أحادية

```
    H   H   H   H   H
    |   |   |   |   |
H - C - C - C - C - C - H
    |   |   |   |   |
    H   H   H   H   H
```

الأيزومر الأول

② **تُنقل** ذرة الكربون رقم 1 لتضاف إلى ذرة الكربون رقم 3

```
                              C
                              |
C - C - C - C - C   ➡   C - C - C - C
1   2   3   4   5       2   3   4   5
```

ثم تضاف ذرات الهيدروجين كما سبق

```
        H
        |
    H - C - H
    H   |   H   H
    |   |   |   |
H - C - C - C - C - H
    |   |   |   |
    H   H   H   H
```

الأيزومر الثانى

③ **تنقل** ذرة الكربون رقم 5، لتضاف إلى ذرة الكربون رقم 3

```
    C                       C
    |                       |
C - C - C - C   ➡   C - C - C
2   3   4   5       2   3|  4
                          C
```

ثم تضاف ذرات الهيدروجين كما سبق

```
        H
        |
    H - C - H
    H   |   H
    |   |   |
H - C - C - C - H
    |   |   |
    H   |   H
    H - C - H
        |
        H
```

الأيزومر الثالث

للتأكد من صحة الأيزومرات يتم جمع عدد ذرات كل من عنصرى الكربون والهيدروجين وكتابة الصيغة الجزيئية فى كل مرة

مثـال ①

أمامك خمس صيغ بنائية .. اختر منها ما يعتبر أيزومرات.

١	٢
$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_3$	$CH_3-CH=CH-CH_2-CH_3$

٣	٤	٥
بنتان حلقي	$CH_3-CH=CH-CH_2-CH_3$	$CH_2=C(CH_3)-CH_2-CH_3$

فكرة الحل

∵ الأيزومرات مركبات عضوية لها نفس الصيغة الجزيئية.

∴ نجمع عدد ذرات عنصرى الكربون والهيدروچين فى كل صيغة بنائية لتعيين صيغتها الجزيئية.

الحـــل

الصيغة البنائية	١	٢	٣	٤	٥
الصيغة الجزيئية	C_5H_{10}	C_5H_{10}	C_5H_{10}	C_5H_{10}	C_5H_{10}

∵ الصيغ البنائية الخمسة لها نفس الصيغة الجزيئية.

∴ الصيغ البنائية الخمسة تمثل أيزومرات لصيغة جزيئية واحدة.

تجربة: الكشف عن عنصرى الكربون و الهيدروچين فى المركبات العضوية

الخطوات

١ سخن مقدار صغير من مادة عضوية (قماش ، جلد ، ورق ، بلاستيك ، ...) مع أكسيد النحاس (II).

٢ مرر البخار و الغاز الناتجين على مسحوق كبريتات النحاس (II) اللامائية البيضاء، ثم على ماء الجير الرائق.

مادة عضوية + أكسيد النحاس (II) — كبريتات نحاس (II) لامائية — ماء الجير الرائق

المشاهدة

- تحول لون كبريتات النحاس (II) اللامائية البيضاء إلى اللون الأزرق.
- تعكر ماء الجير الرائق.

التفسير

- يختزل الهيدروچين الموجود فى المادة العضوية مركب أكسيد النحاس (II) مكونًا بخار ماء، تمتصه كبريتات النحاس (II) البيضاء فيتحول لونها إلى اللون الأزرق.

$$2H + CuO_{(s)} \xrightarrow{\Delta} Cu_{(s)} + H_2O_{(v)}$$

- يختزل الكربون الموجود فى المادة العضوية مركب أكسيد النحاس (II) مكونًا غاز ثانى أكسيد الكربون الذى يعكر ماء الجير الرائق.

$$C + 2CuO_{(s)} \xrightarrow{\Delta} 2Cu_{(s)} + CO_{2(g)}$$



الاستنتاج

تحتوى المركبات العضوية على عنصرى الكربون و الهيدروچين بشكل أساسى.

تصنيف المركبات العضوية

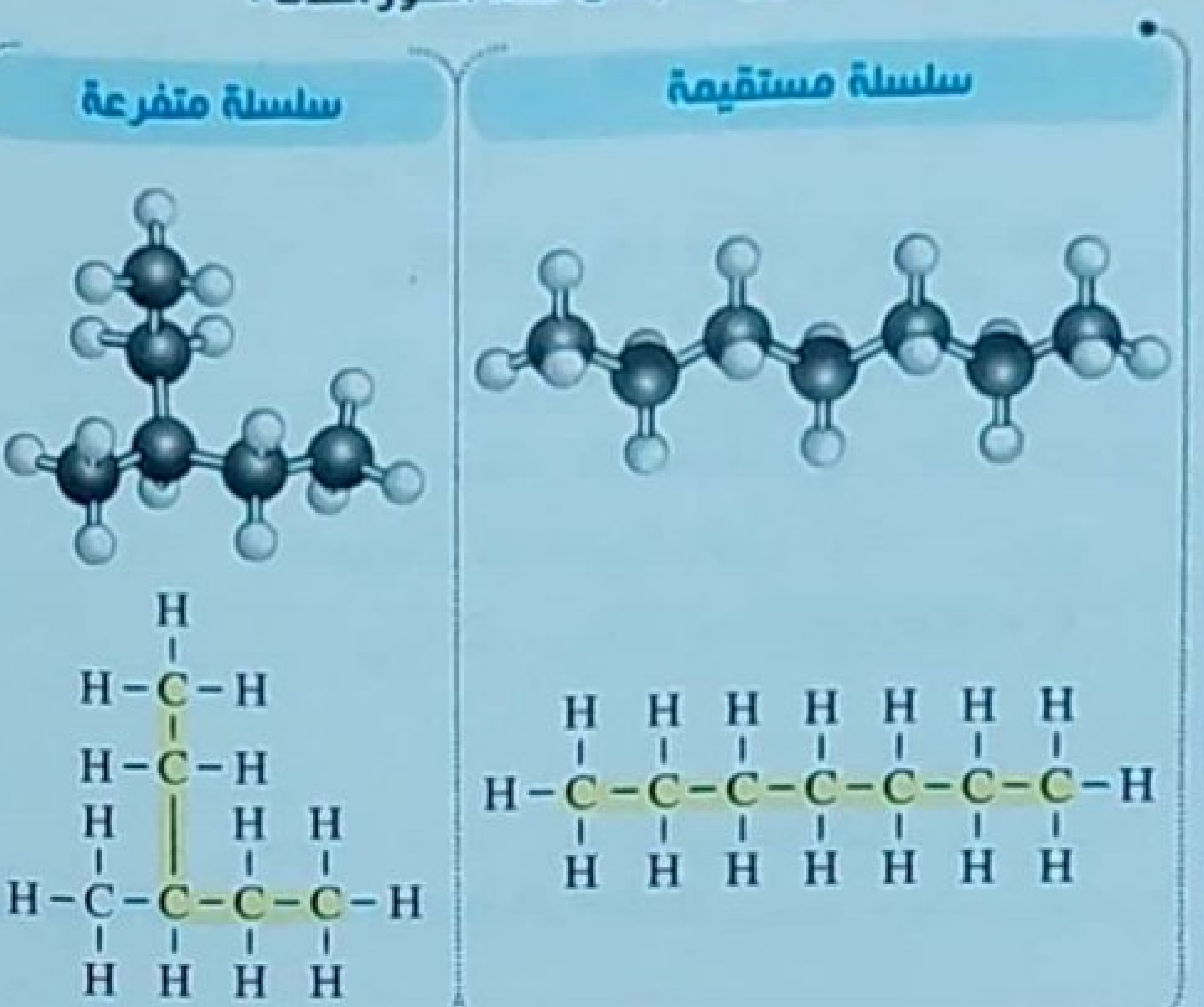
يتكون البناء الأساسى لأى مركب عضوى من عنصرى الكربون و الهيدروچين، ويمكن تصنيف المركبات العضوية كما يتضح من المخطط التالى :

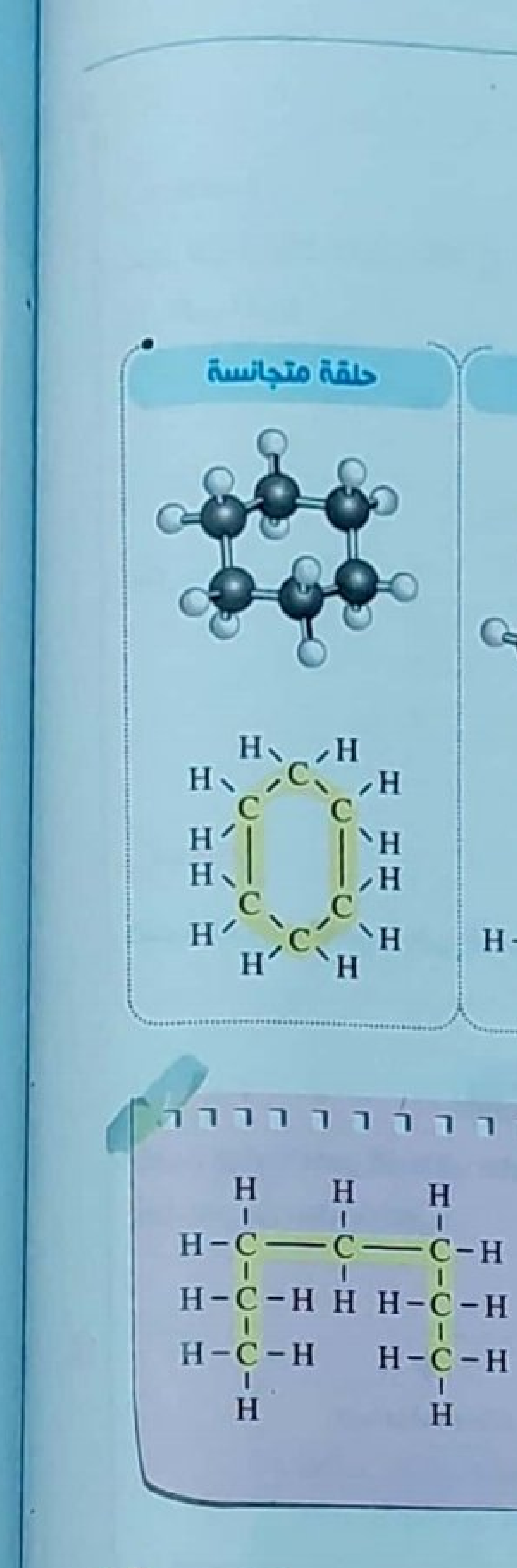
المركبات العضوية

- **هيدروكربونات**: مركبات عضوية تحتوى على عنصرى الكربون والهيدروچين فقط
  - مثل: C_2H_6 ، C_3H_8
- **مشتقات هيدروكربونية**: مركبات عضوية تحتوى على عنصرى الكربون والهيدروچين بالإضافة لعناصر أخرى كالأكسچين والنيتروچين وغيرها
  - مثل: C_2H_5OH ، CH_3NH_2

الهيدروكربونات

- هى مركبات عضوية تحتوى على عنصرى الكربون والهيدروجين فقط.
- تتخذ مركبات الهيدروكربونات إحدى هذه الصور الثلاث :





خطأ شائع

من الأخطاء الشائعة افتراض أن الصيغة البنائية المقابلة تعبر عن سلسلة متفرعة بناءً على شكلها، والصواب أنها تعبر عن سلسلة مستقيمة حيث تتصل كل ذرات الكربون معًا فى سلسلة واحدة.

- الصيغة البنائية المقابلة تعبر عن سلسلة متفرعة، حيث يحدث تفرع عند ذرتى الكربون ③ ، ⑥.

$CH_3 - CH - CH_2 - CH_2 - CH - CH_3$ (تفرع ، تفرع)

تصنيف الهيدروكربونات

- أليفاتية
  - مفتوحة السلسلة
    - مشبعة: الألكانات (البارافينات) ترتبط جميع ذرات كربون السلسلة بروابط أحادية — صيغتها العامة C_nH_{2n+2} — مثل: CH_4 ميثان ، C_2H_6 إيثان
    - غير مشبعة:
      - الألكينات (الأوليفينات) يوجد بين ذرات كربون السلسلة رابطة ثنائية أو أكثر — صيغتها العامة C_nH_{2n} — مثل: C_2H_4 إيثين ، C_3H_6 بروبين
      - الألكاينات (الأستيلينات) يوجد بين ذرات كربون السلسلة رابطة ثلاثية أو أكثر — صيغتها العامة C_nH_{2n-2} — مثل: C_2H_2 إيثاين ، C_3H_4 بروباين
  - حلقية مشبعة: الألكانات الحلقية ترتبط جميع ذرات كربون الحلقة بروابط أحادية — صيغتها العامة C_nH_{2n} — مثل: C_5H_{10} بنتان حلقى ، C_6H_{12} هكسان حلقى
- أروماتية
  - حلقية غير مشبعة — مثل: C_6H_6 بنزين عطرى ، $C_{10}H_8$ نفثالين

الألكانات (البرافينات)

هى هيدروكربونات أليفاتية مشبعة مفتوحة السلسلة الكربونية، ترتبط ذرات الكربون فى جزيئاتها بروابط أحادية قوية من النوع سيجما (σ).

للإيضاح فقط
- توصف الألكانات بأنها مشبعة لأن جميع الروابط فى جزيئاتها أحادية من النوع سيجما، وبالتالى تُظهر ميلاً ضعيفًا للتفاعلات الكيميائية.
- اشتق مصطلح البرافينات من أصل كلمتين لاتينيتين معناهما «قليل الميل».

- **الصيغة العامة (القانون العام)** للألكانات
مفتوحة السلسلة C_nH_{2n+2}
- حيث (n) يساوى عدد ذرات الكربون فى المركب.

مثال

ما عدد ذرات الهيدروجين فى الألكان الذى يحتوى على 3 ذرات كربون ؟
وما النسبة المئوية الكتلية للكربون فى هذا المركب ؟ [C = 12 , H = 1]

الحل

∵ الصيغة العامة للألكانات : C_nH_{2n+2} ، n = عدد ذرات الكربون = 3

∴ عدد ذرات الهيدروجين فى هذا الألكان = $2n + 2 = (2 \times 3) + 2 = 8$

الكتلة المولية من $C_3H_8 = (8 \times 1) + (3 \times 12) = 44\ g/mol$

$$\text{النسبة المئوية الكتلية للكربون} = \frac{\text{كتلة الكربون فى مول من المركب}}{\text{الكتلة المولية للمركب}} \times 100\% = \frac{3 \times 12}{44} \times 100\% = 81.8\%$$

تسمية المركبات العضوية

١ التسمية الشائعة :

- أطلق الكيميائيون القدامى على المركبات العضوية التى كانوا يعرفونها - آنذاك - أسماء تشير غالبًا إلى المصدر الذى استخلص منه هذه المركبات وقد عُرفت هذه الأسماء **بالأسماء الشائعة**.

٢ التسمية حسب نظام الأيوباك :

- مع التقدم المستمر وكثرة المركبات العضوية أصبح من الضرورى إيجاد طريقة منظمة لتسمية هذه المركبات، ولهذا قام الاتحاد الدولى للكيمياء البحتة والتطبيقية - والذى يترجم إلى -

International Union of Pure and Applied Chemistry



بوضع نظام بقواعد محددة لتسمية المركبات العضوية، يُعرف بنظام الأيوباك **IUPAC**،
يُمكن كل من يقرأه أو يكتبه من التعرف الدقيق على بناء هذا المركب.

★ وفيما يلى سوف يتم التعرف على تسمية الألكانات مفتوحة السلسلة **المستقيمة** و **المتفرعة** حسب نظام الأيوباك.

أولاً تسمية الألكانات مستقيمة السلسلة حسب نظام الأيوباك

- تتم تسمية الألكانات مستقيمة السلسلة **بإضافة الخاتمة (- ان)** إلى **البادئة المعبرة عن** عدد ذرات الكربون فى المركب.

بادئة: تعبر عن عدد ذرات الكربون
خاتمة: - ان

- **ويوضح الجدول المقابل أسماء البادئات المعبرة عن عدد ذرات الكربون فى المركب :**

عدد ذرات الكربون	أسماء البادئات
1	ميث - – meth
2	إيث - – eth
3	بروب - – prop
4	بيوت - – but
5	بنت - – pent
6	هكس - – hex
7	هبت - – hept
8	أوكت - – oct
9	نون - – non
10	ديك - – dec

للإيضاح فقط
البادئات (ميث ، إيث ، بروب ، بيوت) هى أسماء شائعة، أما أسماء البادئات التالية لها فهى مقاطع يونانية تعبر عن أعدادها (بنت تعنى خمسة، هكس تعنى ستة، وهكذا ....)

مثال ١

اكتب تسمية الأيوباك للمركب المُعبر عنه بالصيغة البنائية التالية :

$$CH_3-(CH_2)_5-\underset{|}{\overset{CH_3}{}}CH_2$$

فكرة الحل

∵ الصيغة الجزيئية لهذا المركب C_8H_{18} وجميع ذرات الكربون تتصل معًا فى سلسلة واحدة.

∴ هذه الصيغة تعبر عن ألكان مستقيم السلسلة، «حيث ينطبق عليه القانون العام للألكانات C_nH_{2n+2}»

∵ هذا الألكان يحتوى على 8 ذرات كربون. ∴ بادئة اسم المركب : أوكت -

∵ المركب ألكان مستقيم السلسلة. ∴ خاتمة اسم المركب : -ان

الحل

اسم هذا المركب : أوكتان.

مثال ②

اكتب الصيغة الجزيئية و البنائية للإيثان.

فكرة الحل

∵ بادئة اسم المركب : إيث –   ∴ المركب يحتوى على 2 ذرة كربون.

∵ خاتمة اسم المركب : – ان   ∴ المركب من الألكانات التى صيغتها العامة : C_nH_{2n+2}

بالتعويض عن قيمة (n) فى الصيغة العامة للألكانات بالمقدار 2

∴ الصيغة الجزيئية للإيثان : $C_2H_{(2\times2)+2} \rightarrow C_2H_6$

∵ الإيثان من الألكانات.

∴ كل الروابط بين ذرات الكربون من النوع سيجما الأحادية.

∴ الصيغة البنائية للإيثان :

```
  H H
  | |
H-C-C-H
  | |
  H H
```

جزىء إيثان

الحل

الصيغة الجزيئية للإيثان : C_2H_6 ، الصيغة البنائية للإيثان :

```
  H H
  | |
H-C-C-H
  | |
  H H
```

مثال ③

اكتب الصيغة الجزيئية و البنائية لكل من :

(١) الميثان.   (٢) البروبان.   (٣) البنتان.

فكرة الحل / الحل

<table>
<tr><th>المركب</th><th>عدد ذرات كربون المركب (n)</th><th>تطبيق الصيغة العامة (C_nH_{2n+2})</th><th>الصيغة الجزيئية</th><th>الصيغة البنائية</th></tr>
<tr><td>(١) الميثان</td><td>1</td><td>$C_1H_{(2\times1)+2}$</td><td>CH_4</td><td>H
|
H–C–H
|
H</td></tr>
<tr><td>(٢) البروبان</td><td>3</td><td>$C_3H_{(2\times3)+2}$</td><td>C_3H_8</td><td>H H H
| | |
H–C–C–C–H
| | |
H H H</td></tr>
<tr><td>(٣) البنتان</td><td>5</td><td>$C_5H_{(2\times5)+2}$</td><td>C_5H_{12}</td><td>H H H H H
| | | | |
H–C–C–C–C–C–H
| | | | |
H H H H H</td></tr>
</table>

السلسلة المتجانسة

يوضح الجدول الآتى الصيغ الجزيئية والبنائية والكتل المولية لأول عشرة ألكانات مستقيمة السلسلة :

الألكان	الصيغة الجزيئية	الصيغة البنائية	الكتلة المولية (g/mol) [C = 12 , H = 1]
ميثان	CH_4	CH_4	16
إيثان	C_2H_6	CH_3CH_3	16 + 14 = 30
بروبان	C_3H_8	$CH_3CH_2CH_3$	30 + 14 = 44
بيوتان	C_4H_{10}	$CH_3(CH_2)_2CH_3$	44 + 14 = 58
بنتان	C_5H_{12}	$CH_3(CH_2)_3CH_3$	58 + 14 = 72
هكسان	C_6H_{14}	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	72 + 14 = 86
هبتان	C_7H_{16}	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	86 + 14 = 100
أوكتان	C_8H_{18}	$CH_3(CH_2)_6CH_3$	100 + 14 = 114
نونان	C_9H_{20}	$CH_3(CH_2)_7CH_3$	114 + 14 = 128
ديكان	$C_{10}H_{22}$	$CH_3(CH_2)_8CH_3$	128 + 14 = 142

- **ويتضح من مجموعة المركبات الموضحة بالجدول السابق أنه يجمعها قانون جزيئى عام هو** (C_nH_{2n+2}) ، ويلاحظ أن كل مركب منها يزيد عن المركب الذى يسبقه بمجموعة ميثيلين Methylene ($>CH_2$) كتلتها المولية 14 g/mol، وتُعرف مثل هذه السلسلة باسم السلسلة المتجانسة وهى تتميز بتشابه خواصها الكيميائية وتدرج خواصها الفيزيائية.
- **وهناك العديد من السلاسل المتجانسة الأخرى سوف يرد الحديث عنها، كل فى حينه.**

مثال

ألكان X كتلته المولية 198 g/mol :   [C = 12 , H = 1]

(١) ما الكتلة المولية للألكان (Y) الذى يليه مباشرةً فى نفس السلسلة المتجانسة ؟

(٢) استنتج الصيغة الجزيئية للألكان (X).

الحل

(١) ∵ كل ألكان يزيد عن الألكان الذى يسبقه مباشرةً بمجموعة ميثيلين كتلتها المولية 14 g/mol

∴ الكتلة المولية للألكان (Y) = 198 + 14 = 212 g/mol

(٢) ∵ الصيغة العامة للألكانات : C_nH_{2n+2} ∴ الكتلة المولية للألكان (X) = $12n + 2n + 2 = 198$

∴ $14n = 196$ ومنها $n = \frac{196}{14} = 14$

∴ الصيغة الجزيئية للألكان (X) = $C_{14}H_{(2\times14)+2} = C_{14}H_{30}$

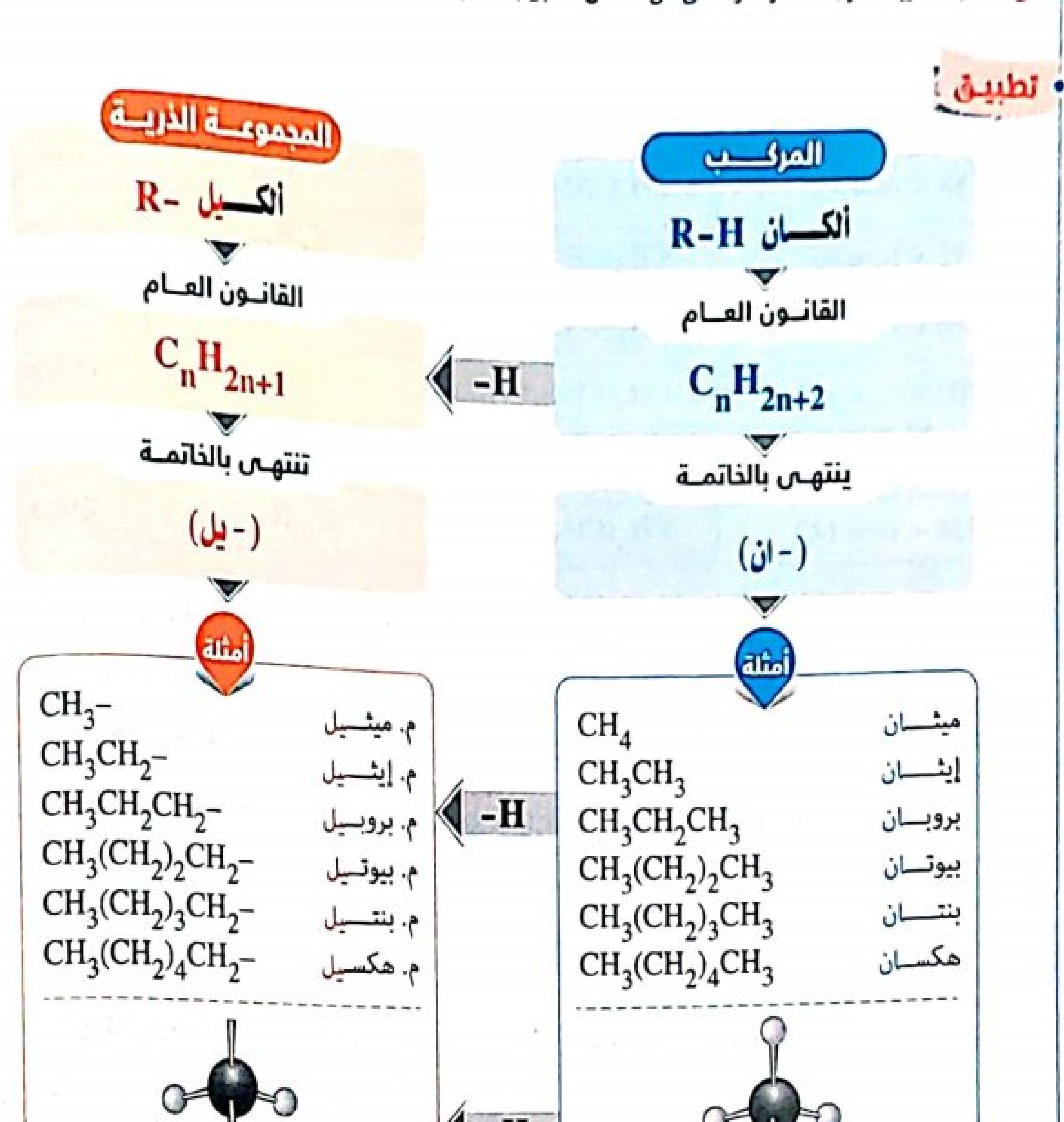
أداء ذاتي

استنتج الصيغة الجزيئية لهيدروكربون أليفاتي مشبع مستقيم السلسلة يحتوى الجزىء منه على 14 ذرة هيدروجين.

مجموعة (شق الألكيل (R-))

هى مجموعة ذرية لا توجد منفردة وتشتق من الألكان المقابل بعد نزع ذرة هيدروجين منه.

تطبيق



ثانيًا تسمية الألكانات المتفرعة حسب نظام الأيوباك

تتم عملية تسمية الصيغ البنائية للألكان المتفرع باتباع الخطوات الأربعة التالية :

1 الخطوة الأولى تحديد خاتمة اسم الألكان (خاتمة اسم السلسلة الأساسية)

يتم تحديد **خاتمة** اسم الألكان بتحديد **عدد ذرات الكربون** فى **أطول** سلسلة كربونية متصلة **(السلسلة الأساسية)** فى الصيغة البنائية، سواء كانت مستقيمة أو منحنية.

تطبيق

$CH_3-CH-CH_3$ / $CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$: أطول سلسلة متصلة فى هذا الاحتمال تحتوى على 4 ذرات كربون ✗ خطأ

$CH_3-CH-CH_3$ / $CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$: أطول سلسلة متصلة فى هذا الاحتمال تحتوى على 5 ذرات كربون ✗ خطأ

$CH_3-CH-CH_3$ / $CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$: أطول سلسلة متصلة فى هذا الاحتمال تحتوى على 6 ذرات كربون ✓ صواب

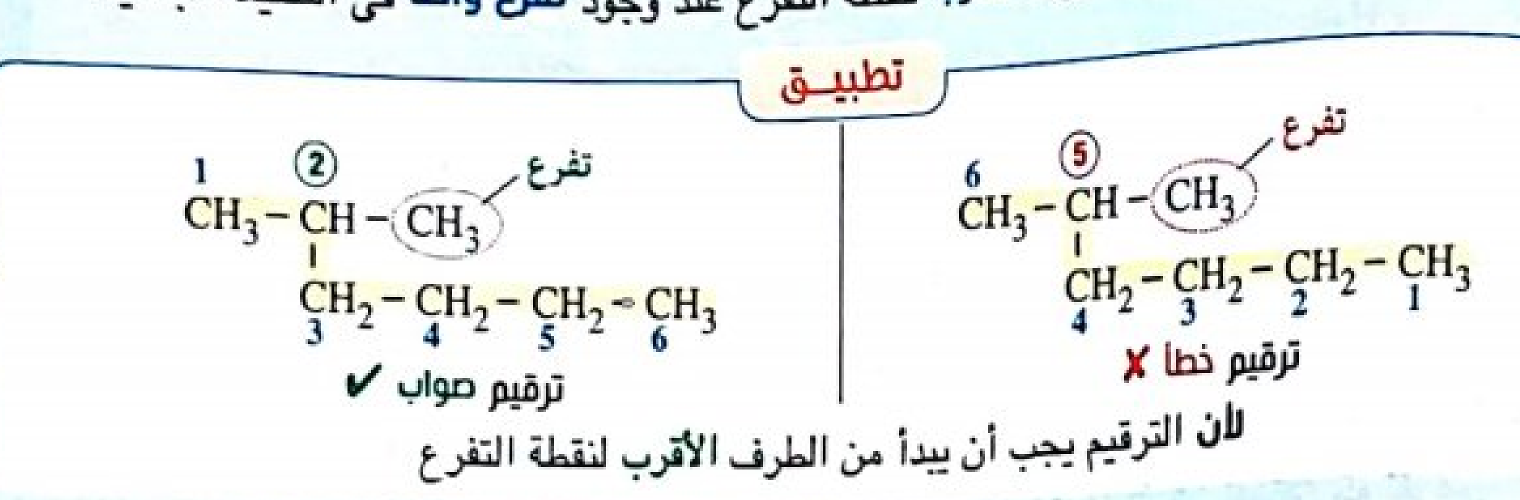
∵ **أطول** سلسلة متصلة من ذرات الكربون تحتوى على 6 ذرات كربون

∴ **السلسلة الأساسية** فى هذه الصيغة البنائية هى لمركب **الهكسان**

2 الخطوة الثانية ترقيم ذرات الكربون فى السلسلة الأساسية، مع مراعاة :

أ **ترقيم السلسلة الأساسية من الطرف الأقرب** لنقطة التفرع عند وجود **تفرع واحد** فى الصيغة البنائية.

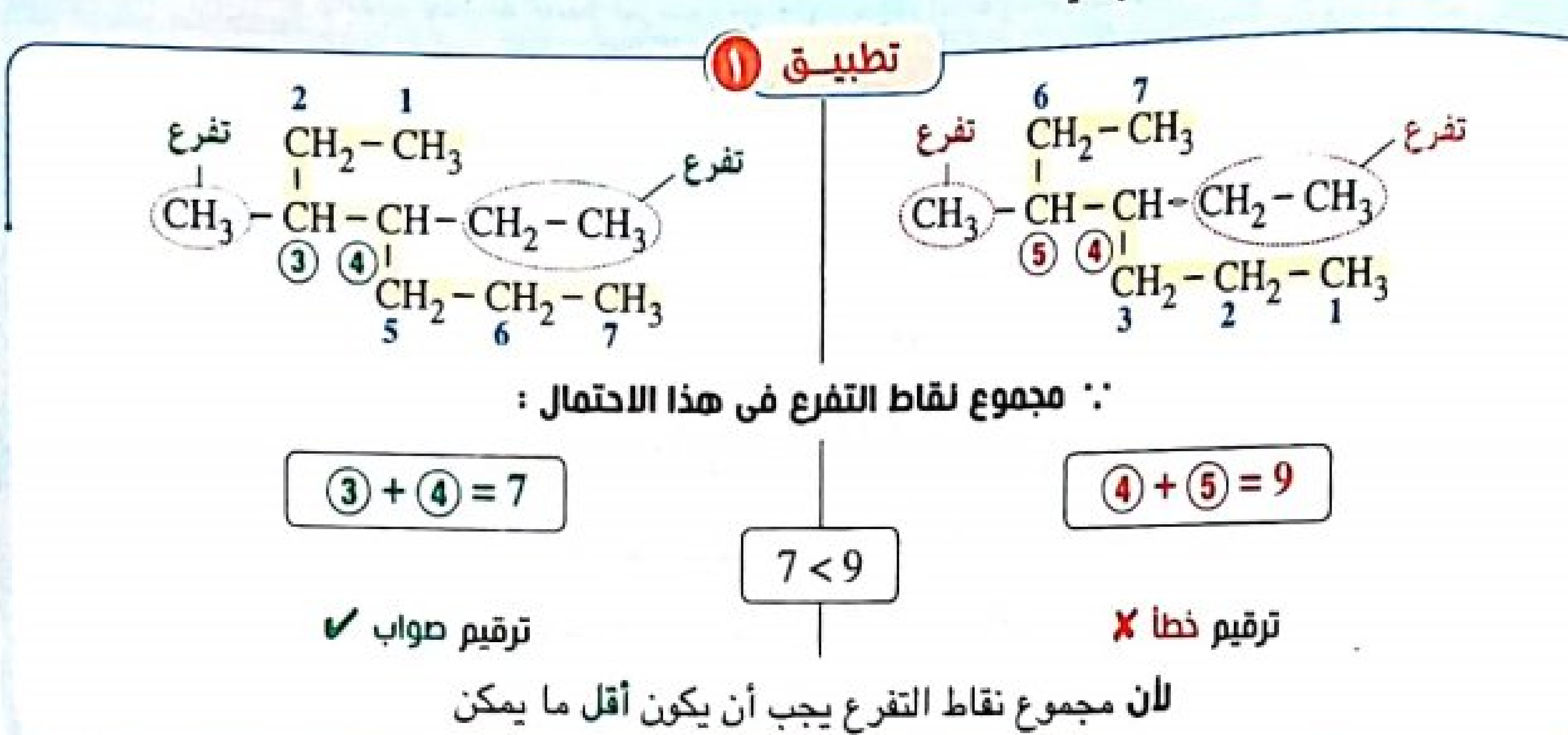
تطبيق



لأن الترقيم يجب أن يبدأ من الطرف **الأقرب** لنقطة التفرع

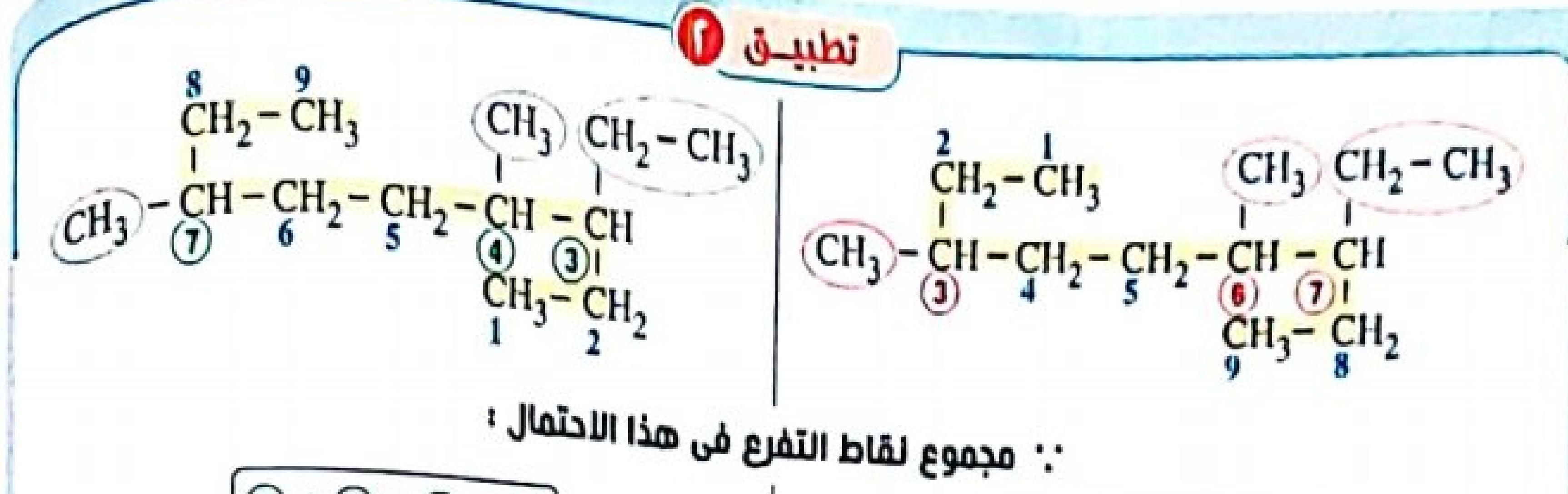
ب **ترقيم السلسلة الأساسية من الطرف** الذى يؤدى إلى تحديد نقاط التفرع **بأقل مجموع ممكن** عند وجود **أكثر من تفرع** فى الصيغة البنائية.

تطبيق 1



لأن مجموع نقاط التفرع يجب أن يكون **أقل** ما يمكن

تطبيق 2



∵ **مجموع نقاط التفرع فى هذا الاحتمال :**

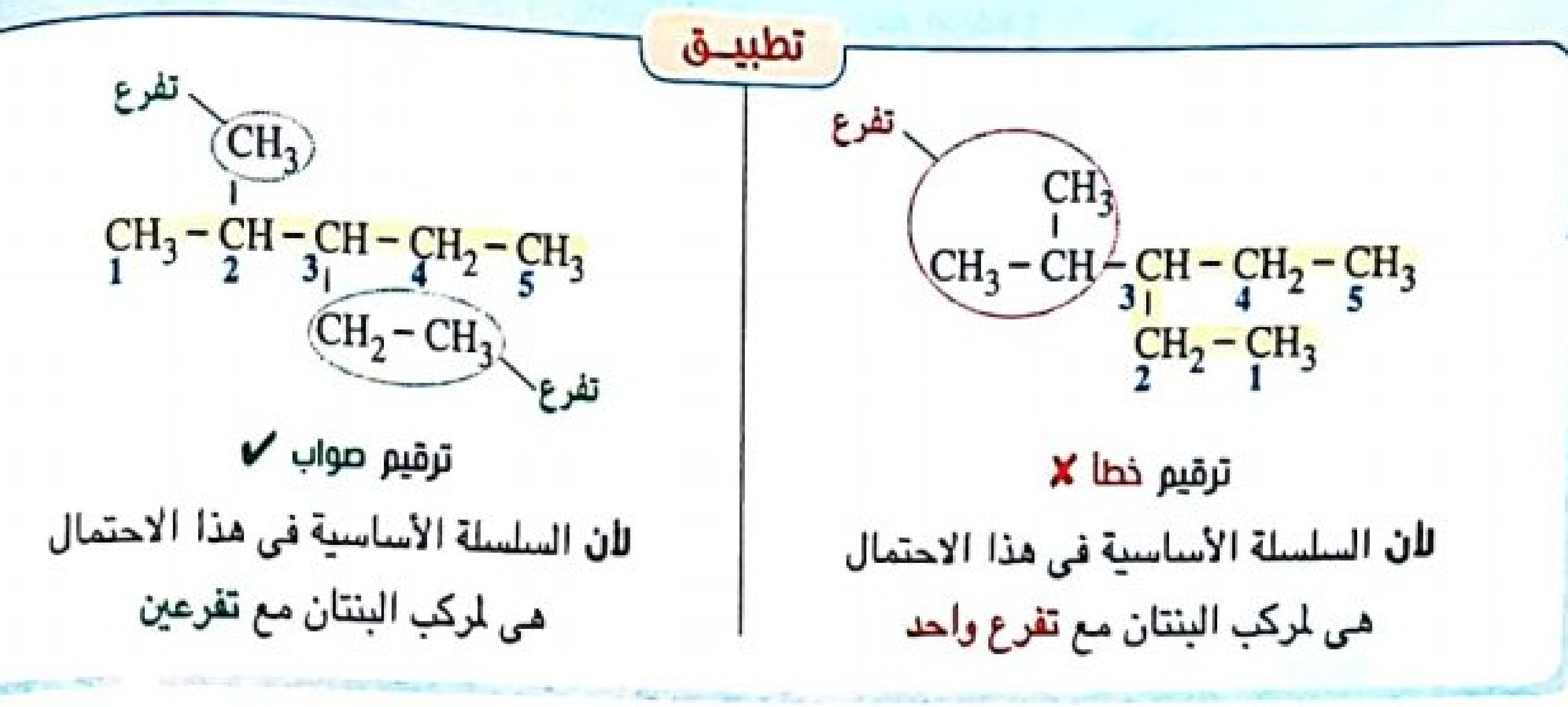
③ + ⑥ + ⑦ = 16 | 14 < 16 | ③ + ④ + ⑦ = 14

ترقيم خطأ ✗ — ترقيم صواب ✔

لأن مجموع نقاط التفرع يجب أن يكون **أقل ما يمكن**

ج **اختيار السلسلة الأساسية الأكثر تفرعًا** كأساس للتسمية **عند تساوى** عدد ذرات كربون السلسلة الأساسية فى صيغتين بنائيتين لنفس المركب.

تطبيق



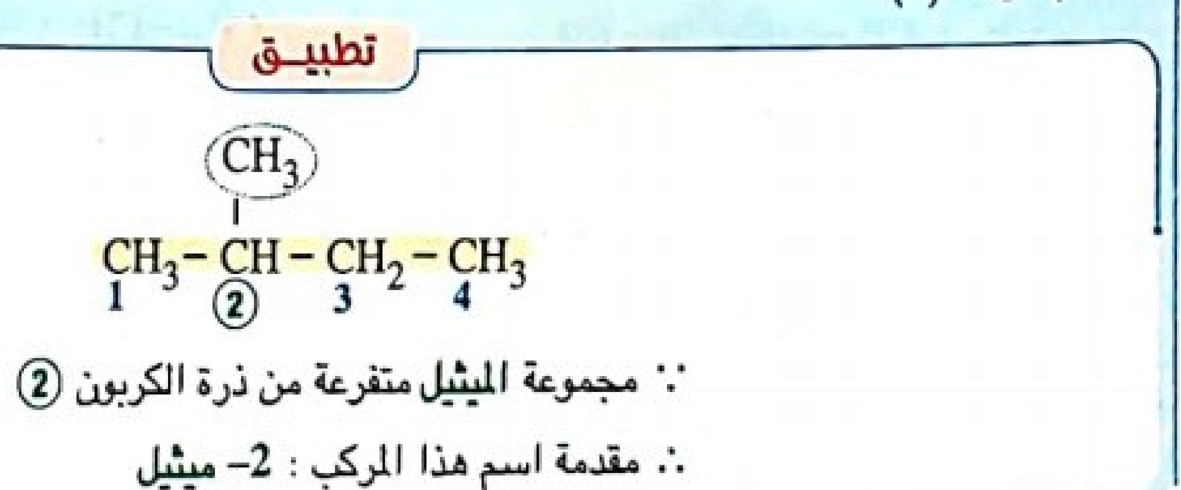
ترقيم خطأ ✗
لأن السلسلة الأساسية فى هذا الاحتمال هى لمركب البنتان مع **تفرع واحد**

ترقيم صواب ✔
لأن السلسلة الأساسية فى هذا الاحتمال هى لمركب البنتان مع **تفرعين**

٣ الخطوة الثالثة تحديد مقدمة اسم المركب (مواضع وأسماء المجموعات المتفرعة)، مع مراعاة الآتى :

أ **يُسبق اسم كل تفرع** بالرقم الدال على **موضع تفرعه** فى السلسلة الأساسية، **مع الفصل** بين الرقم والاسم بشرطة (-).

تطبيق



∵ مجموعة **الميثيل** متفرعة من ذرة الكربون ②

∴ مقدمة اسم هذا المركب : **2- ميثيل**

ب **عند تكرار تفرع** مجموعة أو ذرة ما من السلسلة الأساسية **يضاف إلى اسمها :**

١- الأرقام الدالة على مواضع تفرعها من السلسلة.

٢- البادئة التى تشير إلى عدد مرات تكرارها والتى يوضحها الجدول التالى :

عدد مرات التكرار	مرتين	٣ مرات	٤ مرات
البادئة	ثنائى	ثلاثى	رباعى

★ يتم الفصل بين : • الرقم والرقم بفصلة (،). • الرقم والاسم بشرطة (-).

تطبيق

$CH_3(5)-CH_2(4)-CH(CH_3)(3)-CH(CH_3)(2)-CH_3(1)$

∵ هناك **مجموعتى ميثيل** - متماثلتين - متفرعتين من الموضعين ② ، ③

∴ مقدمة اسم هذا المركب : **2 ، 3- ثنائى ميثيل.**

ج **ترتب التفرعات أبجديًا** حسب أسمائها **اللاتينية (الإنجليزية مجازًا)** دون التقيد **بالترتيب الرقمى** لها على ذرات كربون السلسلة الأساسية.

تطبيق

$CH_3(1)-CH(CH_3)(2)-CH(CH_2-CH_3)(3)-CH_2(4)-CH_2(5)-CH_3(6)$

م. ميثيل (Methyl) — م. إيثيل (Ethyl)

2- ميثيل -3- إيثيل — تسمية خطأ ✗

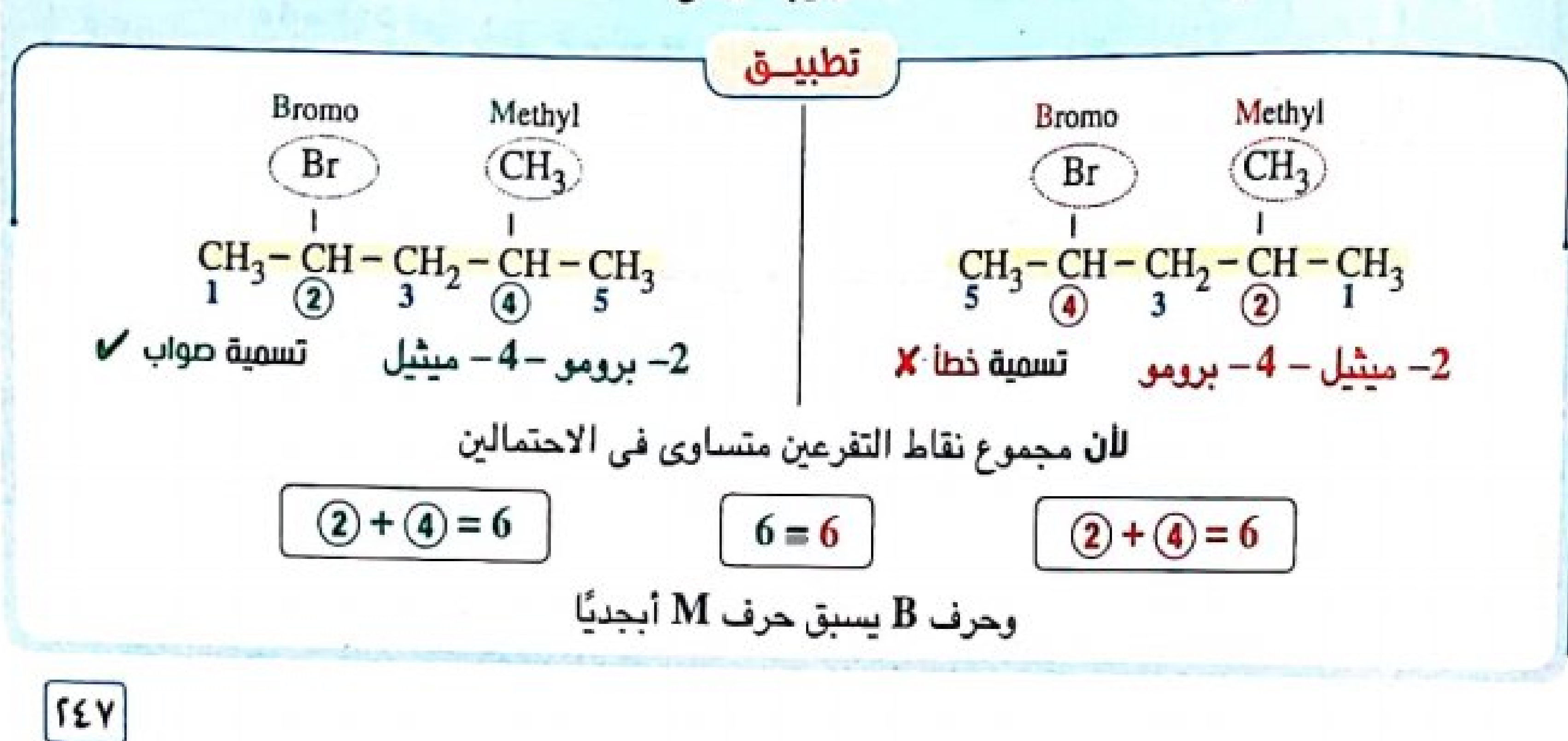
3- إيثيل -2- ميثيل — تسمية صواب ✔

لأن حرف E يسبق حرف M أبجديًا

∴ تكتب **مجموعة الإيثيل** قبل **مجموعة الميثيل** عند تحديد مقدمة اسم المركب

د **عند تساوى مجموع** نقاط تفرعين مختلفين، **يأخذ** التفرع ذو **الحرف الأبجدى المتقدم** الترتيب **الرقمى الأصغر،** بينما يأخذ التفرع ذو **الحرف الأبجدى المتأخر** الترتيب الرقمى **الأكبر.**

تطبيق



2- ميثيل - 4 - برومو — تسمية خطأ ✗

2- برومو - 4 - ميثيل — تسمية صواب ✔

لأن مجموع نقاط التفرعين متساوى فى الاحتمالين

② + ④ = 6 | 6 = 6 | ② + ④ = 6

وحرف B يسبق حرف M أبجديًا

الخطوة الرابعة: الصيغة النهائية لاسم الألكان المتفرع

- الصيغة النهائية لاسم الألكان تتم بإضافة خاتمة اسم المركب (اسم السلسلة الأساسية) إلى مقدمة اسم المركب.

تطبيق

$CH_3(1)-CH(2)(CH_3)-CH(3)(C_2H_5)-CH_2(4)-CH_2(5)-CH_3(6)$

∵ مقدمة اسم المركب : 3- إيثيل -2- ميثيل

∵ السلسلة الأساسية فى هذا الألكان تحتوى على 6 ذرات كربون متصلة. ∴ خاتمة اسم المركب : هكسان.

∴ الصيغة النهائية لاسم هذا الألكان المتفرع : 3- إيثيل -2- ميثيل هكسان.

مثال ①

اكتب تسمية الأيوباك للمركب المعبر عنه بالصيغة البنائية المقابلة :

$CH_3-C(CH_3)_2-(CH_2)_2-CH_3$

فكرة الحل

خطوات الحل		التطبيق
الخطوة الأولى	تحديد خاتمة اسم المركب	يتم رسم الصيغة البنائية للمركب بشكل يسهل تحديد عدد ذرات الكربون فى السلسلة الأساسية $CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-CH_2-CH_3$ ∵ أطول سلسلة متصلة من ذرات الكربون تحتوى على 5 ذرات كربون. ∴ خاتمة اسم المركب (السلسلة الأساسية) : بنتان.
الخطوة الثانية	ترقيم ذرات الكربون فى السلسلة الأساسية	التفرع ينشأ من ذرة الكربون رقم ② $CH_3(1)-C(2)(CH_3)_2-CH_2(3)-CH_2(4)-CH_3(5)$
الخطوة الثالثة	تحديد مقدمة اسم المركب	∵ هناك مجموعتى ميثيل متفرعتين من الموضع ② ∴ مقدمة اسم المركب : 2،2- ثنائى ميثيل.
الخطوة الرابعة	الصيغة النهائية لاسم المركب	مقدمة الاسم . خاتمة الاسم **2،2- ثنائى ميثيل بنتان**

مثال ②

اكتب تسمية الأيوباك للألكانات المتفرعة التالية :

١) $CH_3-C(CH_3)_2-CH(CH_2-CH_3)-CH_2-CH_3$

٢) $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_2(CH_3)$

٣) $CH_3CH(C_2H_5)_2$

٤) $CH_3-CH(CH_3)-CH(CH(CH_3)-CH_3)-CH_2-CH_3$

الحل

للإيضاح فقط

١) 3- إيثيل -2 ، 2- ثنائى ميثيل بنتان

$CH_3(1)-C(2)(CH_3)_2-CH(3)(CH_2-CH_3)-CH_2(4)-CH_3(5)$

٢) 2- ميثيل بنتان

$CH_3(1)-CH(2)(CH_3)-CH_2(3)-CH_2(4)-CH_3(5)$

٣) 3- ميثيل بنتان

$CH_3(1)-CH_2(2)-CH(3)(CH_3)-CH_2(4)-CH_3(5)$

٤) 3- إيثيل -2 ، 4- ثنائى ميثيل بنتان

$CH_3(1)-CH(2)(CH_3)-CH(3)(C_2H_5)-CH(4)(CH_3)-CH_3(5)$

رسم الصيغ البنائية للألكانات المتفرعة بناءً على أسمائها بنظام الأيوباك

مثال تطبيقى

ارسم الصيغة البنائية لمركب 2 – ميثيل هكسان.

تعتمد فكرة الحل على مهارة تحليل اسم المركب، كما يتضح من المخطط المقابل ثم تحويل ما تم استنباطه إلى رسم الصيغة البنائية من خلال اتباع الخطوات التالية :

2- ميثيل هكسان

1. أطول سلسلة كربونية (السلسلة الأساسية) تحتوى على 6 ذرات كربون
2. تفرع مجموعة ميثيل من ذرة الكربون رقم 2

	خطوات الحل	التطبيق
الخطوة الأولى	رسم سلسلة تتكون من 6 ذرات كربون	$\underset{1}{C}-\underset{2}{C}-\underset{3}{C}-\underset{4}{C}-\underset{5}{C}-\underset{6}{C}$
الخطوة الثانية	إضافة مجموعة ميثيل على ذرة الكربون رقم 2	$\underset{1}{C}-\underset{2}{\overset{CH_3}{C}}-\underset{3}{C}-\underset{4}{C}-\underset{5}{C}-\underset{6}{C}$
الخطوة الثالثة	إضافة ذرات هيدروجين إلى ذرات الكربون بما يُكمل تكافؤها الرباعى	$H-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{CH_3}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-H$

مثال

ارسم الصيغة البنائية للمركب 2 ، 2 ، 4– ثلاثى ميثيل بنتان، مع كتابة صيغته الجزيئية.

الحل

لرسم الصيغة البنائية يتم اتباع نفس خطوات المثال التطبيقى السابق

* الصيغة البنائية للمركب :

$$H-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{CH_3}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-H$$

لكتابة الصيغة الجزيئية يلزم معرفة نوع وعدد الذرات المكونة للمركب

∵ المركب يحتوى على : • 8 ذرات كربون. • 18 ذرة هيدروجين.

∴ الصيغة الجزيئية للمركب : C_8H_{18}

للتأكد من صحة الإجابة يتم التعويض عن قيمة n بالمقدار 8 فى القانون العام للألكانات : C_nH_{2n+2}

$$C_8H_{(2\times8)+2} \longrightarrow C_8H_{18}$$

مشتقات الألكانات الهالوجينية (RX)

تُعرف عناصر المجموعة 7A (17) فى الجدول الدورى الحديث باسم **الهالوجينات**، وتُعرف أيوناتها السالبة باسم **الهاليدات** ويوضح الجدول التالى الهالوجينات وهاليداتها المقابلة :

الهالوجين (X)	الهاليد (X^-)
الفلور	الفلوريد
الكلور	الكلوريد
البروم	البروميد
اليود	اليوديد

هناك طريقتان لتسمية مشتقات الألكانات الهالوجينية، وهما :

- **التسمية الشائعة :** على وزن هاليد ألكيل.
- **تسمية الأيوباك :** على وزن هالوألكان،

حيث يكتب اسم الهالوجين منتهيًا بالحرف (و) يعقبه اسم الألكان المكون لمجموعة الألكيل.

ويوضح الجدول الآتى بعض مشتقات الألكانات الهالوجينية وتسميتها :

الألكان	الميثان	الإيثان	البروبان
المشتق الهالوجينى	CH_3Cl	C_2H_5Br	$CH_3CH_2CH_2I$
التسمية الشائعة (هاليد ألكيل)	كلوريد ميثيل	بروميد إيثيل	يوديد بروبيل
تسمية الأيوباك (هالوألكان)	كلوروميثان	بروموإيثان	يودوبروبان

الجدول التالى يوضح بعض التفرعات مرتبة أبجديًا تبعًا لأسمائها :

	الاسم		الرمز
١	برومو	Bromo	– Br
٢	كلورو	Chloro	– Cl
٣	إيثيل	Ethyl	$-C_2H_5$
٤	فلورو	Fluoro	– F
٥	يودو	Iodo	– I
٦	ميثيل	Methyl	$-CH_3$

مثال ١

اكتب أسماء المركبات الآتية تبعًا لنظام الأيوباك :

١ $H_3C-CH_2-CH_2-CCl_3$

٢ $Cl-CH(Br)-CF_2-F$

٣ $H_3C-CH(Cl)-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$

٤ $Cl-C(CH_3)_2-CH(Cl)-CH(CH_2-CH_3)-CH_3$

الحل

١ 1،1،1- ثلاثي كلوروبيوتان.

٢ 2- برومو -2- كلورو -1،1،1- ثلاثي فلوروإيثان.

٣ 2- كلورو -4- ميثيل بنتان.

٤ 3،2- ثنائي كلورو -2،4- ثنائي ميثيل هكسان.

مثال ٢

اكتب الصيغة البنائية والصيغة الجزيئية لكل مركب من المركبين التاليين :

١ 1- يودو -2- ميثيل هكسان.

٢ 4- كلورو -2،2- ثنائي ميثيل بنتان.

الحل

	المركب	الصيغة البنائية	الصيغة الجزيئية
١	1- يودو -2- ميثيل هكسان	$I-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	$C_7H_{15}I$
٢	4- كلورو -2 ، 2- ثنائي ميثيل بنتان	$CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-CH(Cl)-CH_3$	$C_7H_{15}Cl$

مثال ٣

اكتب الصيغ البنائية للمركبات التالية، موضحًا وجه الاعتراض على هذه التسمية، ثم اكتب الاسم الصحيح لكل منها تبعًا لنظام الأيوباك :

١ 2- إيثيل بنتان.

٢ 3- ميثيل بيوتان.

٣ 2، 3، 3- ثلاثى ميثيل بيوتان.

٤ 1- كلورو -2- كلوروإيثان.

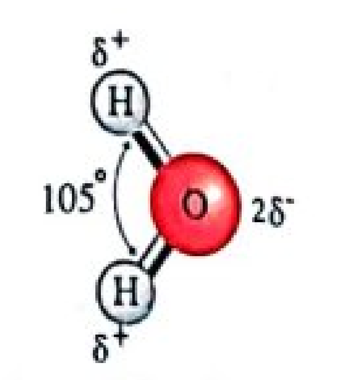
٥ 2- ميثيل -3- كلوروبيوتان.

الحل

	الصيغة البنائية للمركب	وجه الاعتراض على التسمية	التسمية الصحيحة
١	$CH_3-CH_2-CH_2-CH(C_2H_5)-CH_3$ 2- إيثيل بنتان ✗	لم ينسب اسم المركب لأطول سلسلة كربونية	$CH_3-CH_2-CH_2-CH(CH_2-CH_3)-CH_3$ 3- ميثيل هكسان ✓
٢	$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$ 3- ميثيل بيوتان ✗	الترقيم لم يبدأ من الطرف الأقرب للتفرع	$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$ 2- ميثيل بيوتان ✓
٣	$CH_3-CH(CH_3)-C(CH_3)_2-CH_3$ 2، 3، 3- ثلاثى ميثيل بيوتان ✗	الترقيم لم يبدأ من الطرف الصحيح الذى يحقق أقل مجموع لأرقام التفرعات	$CH_3-CH(CH_3)-C(CH_3)_2-CH_3$ 2، 2، 3- ثلاثى ميثيل بيوتان ✓
٤	CH_2Cl-CH_2Cl 1- كلورو -2- كلوروإيثان ✗	لم يستخدم المقطع ثنائى للدلالة على عدد مرات تكرار التفرعات	CH_2Cl-CH_2Cl 1، 2- ثنائى كلوروإيثان ✓
٥	$CH_3-CH(CH_3)-CH(Cl)-CH_3$ 2- ميثيل -3- كلوروبيوتان ✗	الترقيم لم يبدأ من الترتيب الأبجدى الصحيح لبدايات أسماء التفرعات	$CH_3-CH(CH_3)-CH(Cl)-CH_3$ 2- كلورو -3- ميثيل بيوتان ✓

١ الماء مذيب قطبى

- **جزىء الماء H_2O قطبى، لأنه يتخذ فى الفراغ** شكل زاوى، تكون فيه الزاوية بين الرابطتين (O – H) 105° وهو ما يجعل للجزىء قطب سالب جزئى δ^- وهو المنطقة المحيطة بذرة الأكسجين وقطب موجب جزئى δ^+ وهو المنطقة بين ذرتى الهيدروجين.



قطبية الرابطة (O – H) فى جزىء الماء

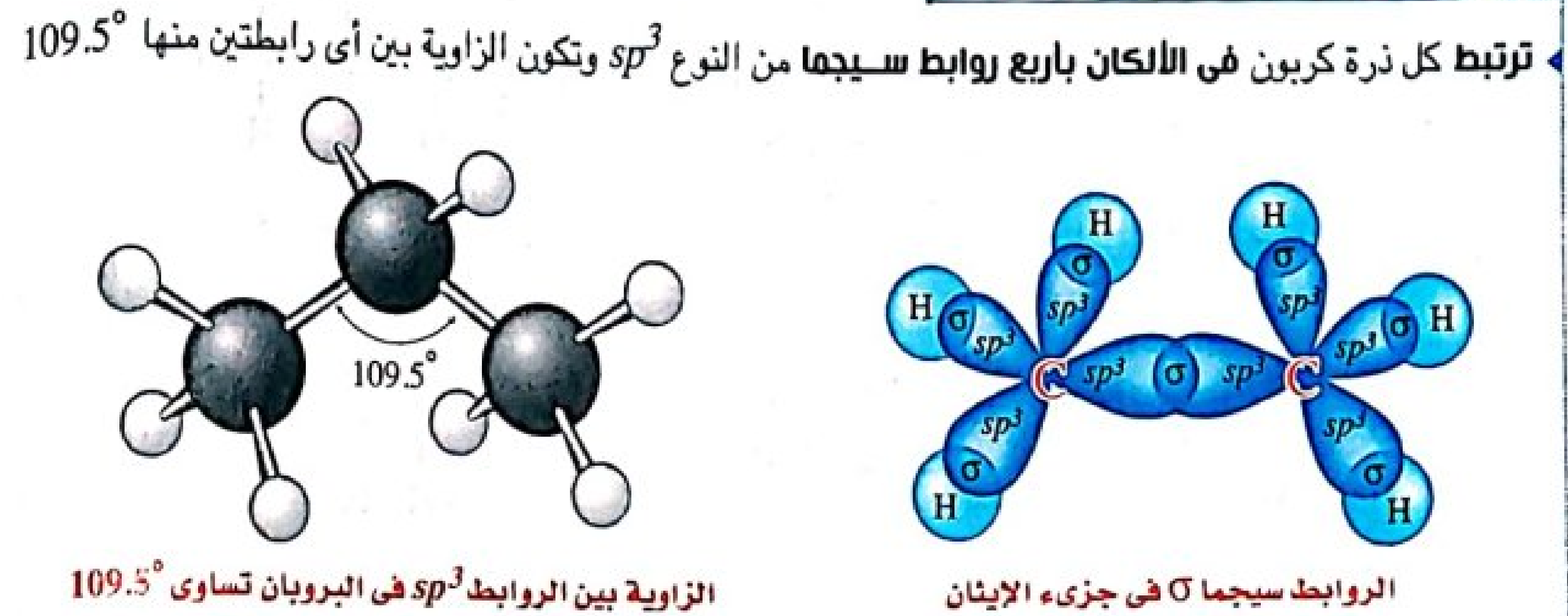
- **يعتبر الماء من أهم المذيبات القطبية، لقدرته الفائقة** على إذابة أعدادًا هائلة من المواد الأيونية وبعض المواد التساهمية غير القطبية والتى تتميز بقدرتها على تكوين روابط هيدروجينية مع الماء مثل السكروز (سكر المائدة).



جزىء H_2O قطبى
(محصلة عزم الازدواج القطبى لا تساوى zero)

٢ الروابط سيجما فى الألكانات

- **ترتبط** كل ذرة كربون **فى الألكان بأربع روابط سيجما** من النوع sp^3 وتكون الزاوية بين أى رابطتين منها 109.5°



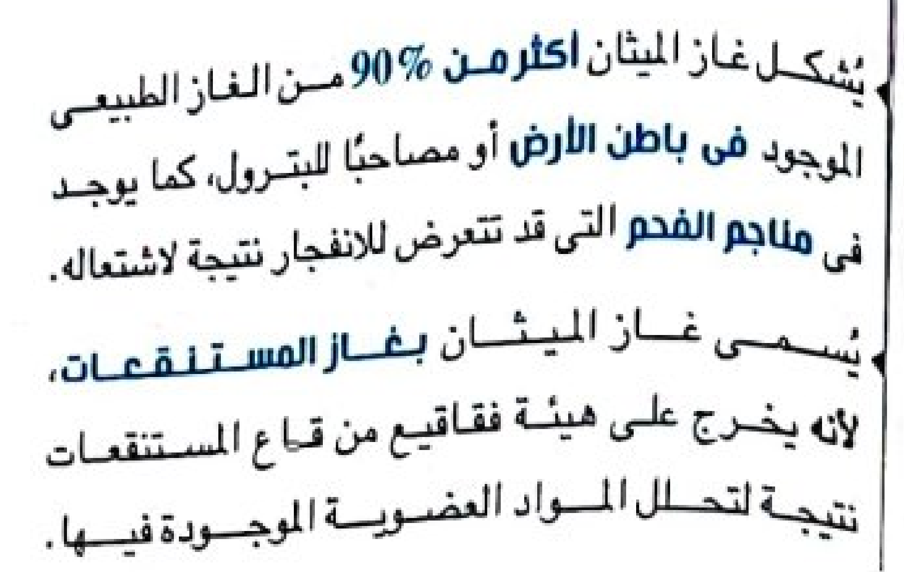
الروابط سيجما σ فى جزىء الإيثان — الزاوية بين الروابط sp^3 فى البروبان تساوى 109.5°

- **الألكانات (كالميثان CH_4) مركبات غير قطبية، لعدة أسباب منها :**
  - الشكل الفراغى للجزىء.
  - تساوى قيم الزوايا بين الروابط.
  - الفرق فى السالبية الكهربية بين ذرتى الكربون والهيدروجين 0.4

الميثان CH_4 كمثال للألكانات



- توجد **الألكانات** بكميات كبيرة فى النفط الخام، ويتم فصلها عن بعضها بواسطة التقطير التجزيئى.
- يمثل **الميثان** – أول سلسلة الألكانات – أبسط المركبات العضوية على الإطلاق.



الميثان

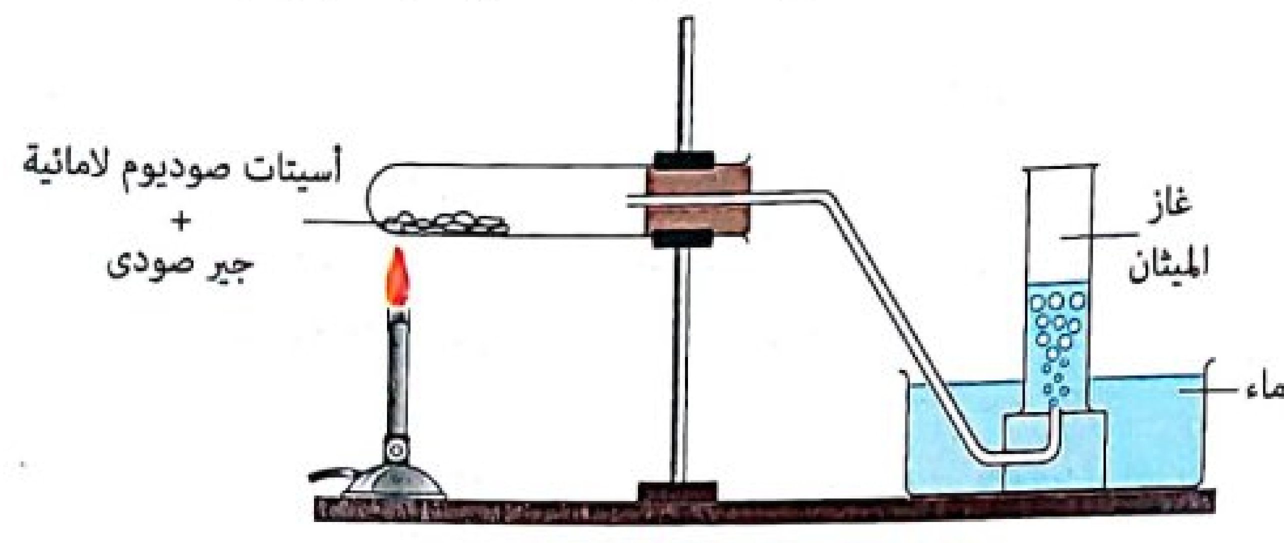
- يُشكل غاز الميثان **أكثر من 90%** من الغاز الطبيعى الموجود **فى باطن الأرض** أو مصاحبًا للبترول، كما يوجد فى **مناجم الفحم** التى قد تتعرض للانفجار نتيجة لاشتعاله.
- يُسمى غاز الميثان **بغاز المستنقعات، لأنه** يخرج على هيئة فقاقيع من قاع المستنقعات نتيجة لتحلل المواد العضوية الموجودة فيها.



غاز المستنقعات

تحضير غاز الميثان فى المعمل

- يحضر غاز الميثان فى المعمل **بالتقطير الجاف لملح أسيتات الصوديوم اللامائية مع الجير الصودى** (خليط من الصودا الكاوية NaOH والجير الحى CaO) **باستخدام جهاز كالمبين بالشكل :**



جهاز تحضير غاز الميثان فى المعمل

$$CH_3COONa_{(s)} + NaOH_{(s)} \xrightarrow[\Delta]{CaO} CH_{4(g)} + Na_2CO_{3(s)}$$

فسر : استخدام الجير الصودى بدلًا من الصودا الكاوية فقط فى تحضير غاز الميثان فى المعمل.

لأن أكسيد الكالسيوم CaO الموجود فى الجير الصودى مع هيدروكسيد الصوديوم NaOH يقوم بخفض درجة انصهار خليط التفاعل.

الخواص العامة للألكانات

تتناول الخواص العامة للألكانات كل من :



أولًا الخواص الفيزيائية للألكانات

① **الحالة الفيزيائية : تتواجد الألكانات فى حالات المادة الثلاث، كما يتضح من الجدول التالى :**

الألكانات الغازية	الألكانات السائلة	الألكانات الصلبة
الألكانات التى تحتوى من 1 : 4 ذرة كربون وهى : • الميثان. • الإيثان. • البروبان. • البيوتان.	الألكانات التى تحتوى من 5 : 17 ذرة كربون، مثل : • الجازولين. • الكيروسين.	الألكانات التى تحتوى على أكثر من 17 ذرة كربون، مثل : • شمع البرافين. • الشحوم.

② **درجة الغليان و الانصهار :**

من الشكل البيانى المقابل يتضح أنه كلما ازداد عدد ذرات الكربون فى الألكان مستقيم السلسلة (غير المتفرع) وبالتالى كتلته المولية ازدادت درجة غليانه ودرجة انصهاره.

تطبيقات

1. يستخدم غاز الميثان (الغاز الطبيعى) كوقود فى المنازل.
2. يستخدم خليط البروبان والبيوتان كوقود – بعد إسالته – وتعبئته فى الأسطوانات المعروفة باسم أسطوانات البوتاجاز.

فسر: تحتوى أسطوانات وقود البوتاجاز التى توزع فى المناطق الباردة على نسبة من البروبان أكبر من البيوتان، على عكس تلك التى توزع فى المناطق الدافئة.

لأن غاز البروبان أكثر تطايرًا (أقل فى درجة الغليان) من غاز البيوتان.


أسطوانة بوتاجاز المناطق الباردة


أسطوانة بوتاجاز المناطق الدافئة

3. يستخدم كلًا من الجازولين والكيروسين كوقود.

③ **الذوبان : الألكانات مواد غير قطبية لا تذوب فى المذيبات القطبية كالماء.**

تطبيق

تغطى الفلزات كالحديد بالألكانات الثقيلة مثل الشحوم، لحمايتها من التآكل، حيث أن الألكانات مواد غير قطبية لا تذوب فى الماء.

يطفو البرافين فوق سطح الماء

مثال

اكتب الصيغ البنائية للمركبات الآتية، ثم رتبها تصاعديًا حسب درجة غليانها، مع التفسير :

• هكسان عادى. • بنتان عادى. • إيثان. [C = 12 , H = 1]

الحل

المركب	الصيغة البنائية	الصيغة الجزيئية	الكتلة المولية (g/mol)
هكسان عادى	H H H H H H H–C–C–C–C–C–C–H H H H H H H	C_6H_{14}	(12 × 6) + 14 = 86
بنتان عادى	H H H H H H–C–C–C–C–C–H H H H H H	C_5H_{12}	(12 × 5) + 12 = 72
إيثان	H H H–C–C–H H H	C_2H_6	(12 × 2) + 6 = 30

ترتب هذه المركبات تصاعديًا حسب درجة غليانها، كالتالى :

إيثان < بنتان عادى < هكسان عادى

لأن درجة غليان الألكانات غير المتفرعة تزداد بزيادة كتلتها المولية.

ثانيًا الخواص الكيميائية للألكانات

• تعتبر الألكانات مركبات **خاملة كيميائيًا نسبيًا، لارتباط** ذرات الكربون فى جزيئاتها بروابط أحادية من النوع سيجما (σ) القوية التى يصعب كسرها إلا تحت ظروف خاصة.

بعض تفاعلات الألكانات



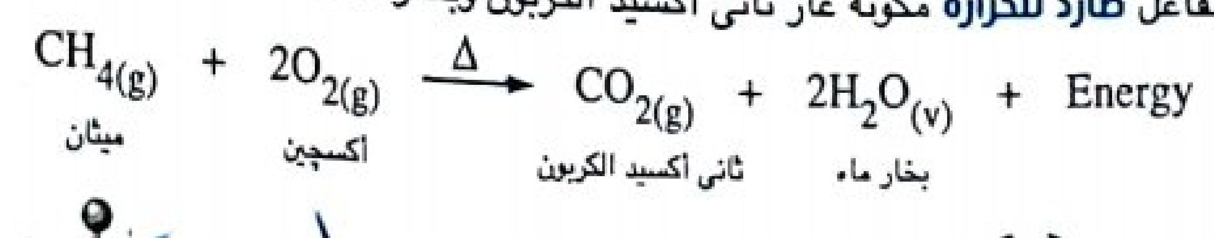


(١) تفاعل الاحتراق — (٢) عمليات التكسير الحرارى الحفزى — (٣) التفاعل مع الهالوجينات

١ تفاعل احتراق الألكانات

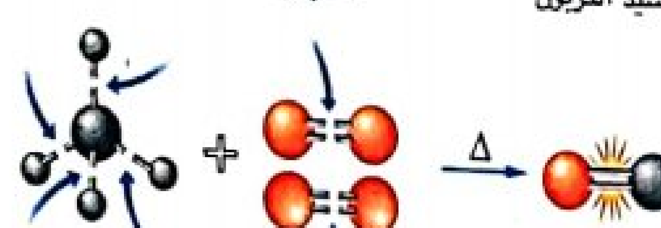
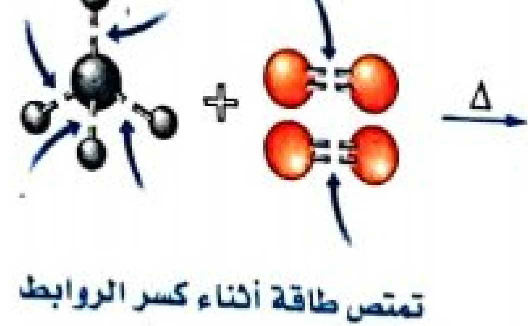
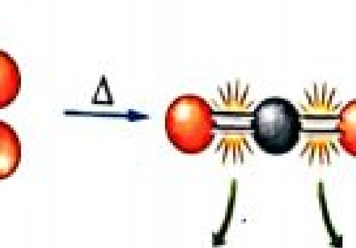
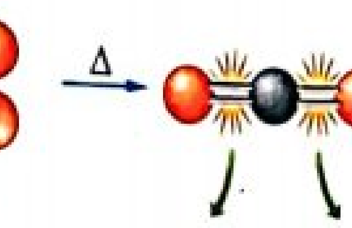
• الاحتراق التام لأى هيدروكربون (كالألكانات) ينتج عنه غاز ثانى أكسيد الكربون وبخار الماء من خلال تفاعل طارد للحرارة.

• تستخدم الألكانات مثل الميثان كوقود، **لأنها** تحترق من خلال تفاعل **طارد للحرارة** مكونة غاز ثانى أكسيد الكربون وبخار الماء.



$$CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \xrightarrow{\Delta} CO_{2(g)} + 2H_2O_{(v)} + \text{Energy}$$

ميثان — أكسجين — ثانى أكسيد الكربون — بخار ماء

تمتص طاقة أثناء كسر الروابط — تنطلق طاقة عند تكوين الروابط

احتراق غاز الميثان عملية طاردة للحرارة

مثال

احسب حجم غاز ثانى أكسيد الكربون المتصاعد (at STP) عند احتراق 1 mol بالكامل من كل من :

(١) غاز البروبان. (٢) غاز البيوتان.

الحل

(١)

$$C_3H_{8(g)} + 5O_{2(g)} \xrightarrow{\Delta} 3CO_{2(g)} + 4H_2O_{(v)}$$

1 mol — 3 mol

حجم الغاز (L) = عدد مولات الغاز (mol) × 22.4 (L/mol)

∴ حجم غاز CO_2 المتصاعد = 3 × 22.4 = **67.2 L**

(٢)

$$2C_4H_{10(g)} + 13O_{2(g)} \xrightarrow{\Delta} 8CO_{2(g)} + 10H_2O_{(v)}$$

2 mol — 8 mol

1 mol — ? mol

عدد مولات غاز CO_2 الناتجة من احتراق 1 mol من غاز C_4H_{10} = $\frac{8}{2}$ = 4 mol

∴ حجم غاز CO_2 المتصاعد = 4 × 22.4 = **89.6 L**

٢ عمليات التكسير الحرارى الحفزى

• تجرى عملية التكسير الحرارى الحفزى **أثناء تكرير البترول ويتم فيها تحويل النواتج البترولية الثقيلة** ذات السلسلة الكربونية الطويلة (الأقل استخدامًا) إلى **جزيئات أصغر وأخف** (أكثر استخدامًا).

• **تتم هذه العملية بتسخين** منتجات البترول الثقيلة تحت ضغط مرتفع فى وجود عوامل حفازة، فينتج نوعين من النواتج، **هما :**

- **الكانات** ذات سلسلة قصيرة تستخدم كوقود للسيارات مثل الجازولين الذى يحتاجه العالم باستمرار.
- **الكينات** ذات سلسلة قصيرة مثل الإيثين والبروبين واللذين تقوم عليهما صناعات كيميائية كثيرة، أهمها صناعة البوليمرات.

وحدة تكسير حرارى حفزى

تطبيق التكسير الحرارى الحفزى لمركب الأوكتان.

• يتحول الأوكتان بالتكسير الحرارى الحفزى إلى بيوتان (ألكان) وبيوتين (ألكين).

$$C_8H_{18(l)} \xrightarrow[\text{cat}]{\Delta/P} C_4H_{10(g)} + C_4H_{8(g)}$$

أوكتان — بيوتان — بيوتين

أداء ذاتى

فى تفاعل التكسير الحرارى الحفزى المعبر عنه بالمعادلة التالية :

$$C_{10}H_{22} \longrightarrow C_6H_{14} + 2Y$$

استنتج الصيغة الجزيئية للناتج Y وإلى أى نوع من الهيدروكربونات ينتمى ؟

....

....

....

٣ التفاعل مع الهالوجينات

- تتفاعل الألكانات مثل الميثان مع الهالوجينات مثل غاز الكلور بالتسخين إلى $400^{\circ}C$ أو في وجود الأشعة فوق البنفسجية (UV) في سلسلة من **تفاعلات الاستبدال**
- ويتوقف الناتج على نسبة كل من الألكان والهالوجين في خليط التفاعل.

$$CH_{4(g)} + Cl_{2(g)} \xrightarrow{UV} CH_3Cl_{(g)} + HCl_{(g)}$$
$$\xrightarrow[UV]{Cl_{2(g)}} CH_2Cl_{2(g)} + HCl_{(g)}$$
$$\xrightarrow[UV]{Cl_{2(g)}} CHCl_{3(g)} + HCl_{(g)}$$
$$\xrightarrow[UV]{Cl_{2(g)}} CCl_{4(l)} + HCl_{(g)}$$

- ويمكن كتابة سلسلة تفاعلات الاستبدال السابقة، كالتالى :

$$\underset{\text{ميثان}}{CH_{4(g)}} + Cl_{2(g)} \xrightarrow{UV} \underset{\text{كلوروميثان (كلوريد ميثيل)}}{CH_3Cl_{(g)}} + HCl_{(g)}$$

$$CH_3Cl_{(g)} + Cl_{2(g)} \xrightarrow{UV} \underset{\text{ثنائى كلوروميثان (كلوريد ميثيلين)}}{CH_2Cl_{2(g)}} + HCl_{(g)}$$

$$CH_2Cl_{2(g)} + Cl_{2(g)} \xrightarrow{UV} \underset{\text{ثلاثى كلوروميثان (كلوروفورم)}}{CHCl_{3(g)}} + HCl_{(g)}$$

$$CHCl_{3(g)} + Cl_{2(g)} \xrightarrow{UV} \underset{\text{رباعى كلوروميثان (رابع كلوريد الكربون)}}{CCl_{4(l)}} + HCl_{(g)}$$

فسر: لا يتم تفاعل هلجنة الألكانات فى الظلام.

لعدم توافر الأشعة فوق البنفسجية اللازمة لكسر الرابطة سيجما القوية (C – H) التى يصعب كسرها.

مثال

ما عدد مولات غاز HCl الناتجة من تفاعل 1 mol من غاز الميثان مع وفرة من غاز الكلور فى وجود الأشعة فوق البنفسجية ؟ مع التفسير.

الحل

$$CH_{4(g)} + 4Cl_{2(g)} \xrightarrow{UV} CCl_{4(l)} + 4HCl_{(g)}$$

ينتج 4 mol من غاز HCl / لأن كل جزىء من الميثان يحتوى على أربع ذرات هيدروجين يتم استبدالها بذرات كلور فى سلسلة من أربعة تفاعلات.

أداء ذاتى

وضح بالمعادلات الرمزية كيفية الحصول على الكلوروفورم من أسيتات الصوديوم اللامائية.

....

....

....

....

استخدامات مشتقات الألكانات الهالوجينية

المركب	الصيغة الجزيئية	الصيغة البنائية	الاستخدام
الكلوروفورم (ثلاثى كلوروميثان)	$CHCl_3$	H–C(Cl)(Cl)–Cl	كان يستخدم كمادة مخدرة فى العمليات الجراحية، ولكن توقف استخدامه الآن، لأن عدم التقدير الدقيق للجرعة اللازمة منه للمريض قد يتسبب فى وفاته
الهالوثان (2– برومو –2– كلورو – 1،1،1– ثلاثى فلوروايثان)	$CHBrClCF_3$	H–C(Br)(Cl)–C(F)(F)–F	يستخدم كمخدر آمن
1،1،1– ثلاثى كلوروايثان	CH_3CCl_3	H–C(H)(H)–C(Cl)(Cl)–Cl	يستخدم فى عمليات التنظيف الجاف
المشتقات الهالوجينية للألكانات والتى تعرف بالفريونات، مثل : • رباعى فلوروميثان (رابع فلوريد الكربون)	CF_4	F–C(F)(F)–F	تستخدم : • فى أجهزة التكييف والثلاجات. • كمواد دافعة للسوائل والروائح. • كمنظفات للأجهزة الإلكترونية.
• ثنائى كلورو–ثنائى فلوروميثان (أشهر الفريونات)	CF_2Cl_2	F–C(Cl)(Cl)–F	

- **مميزات و أضرار الفريونات :**
  - **مميزات الفريونات :**
    - رخيصة الثمن. • سهلة الإسالة. • غير سامة. • لا تسبب تآكل المعادن.
  - **أضرار الفريونات :**
    - تسبب تآكل فى طبقة الأوزون التى تقى الأرض من أخطار الأشعة فوق البنفسجية، لذا يوجد اتفاق دولى بتحريم استخدام الفريونات بداية من عام 2020

الأهمية الاقتصادية للألكانات

- **تلعب الألكانات دورًا هامًا كوقود وكمواد أولية فى تحضير العديد من المركبات العضوية الأخرى، كما يتضح من الأمثلة الآتية :**

١ الحصول على الكربون المجزأ (أسود الكربون) من الميثان :

عند تسخين الميثان (بمعزل عن الهواء) لدرجة 1000°C يتكون الكربون المجزأ.

$$\underset{\text{ميثان}}{CH_{4(g)}} \xrightarrow[\text{no air}]{1000^\circ C} 2H_{2(g)} + \underset{\text{أسود الكربون}}{C_{(s)}}$$

مسحوق أسود الكربون

استخدامات الكربون المجزأ

صناعة إطارات السيارات	صناعة الحبر الأسود	صناعة البويـــات	صناعة ورنيش الأحذيـة





٢ الحصول على الغاز المائى من الميثان :

- يتكون الغاز المائى من تسخين غاز الميثان مع بخار الماء فى وجود عامل حفاز.

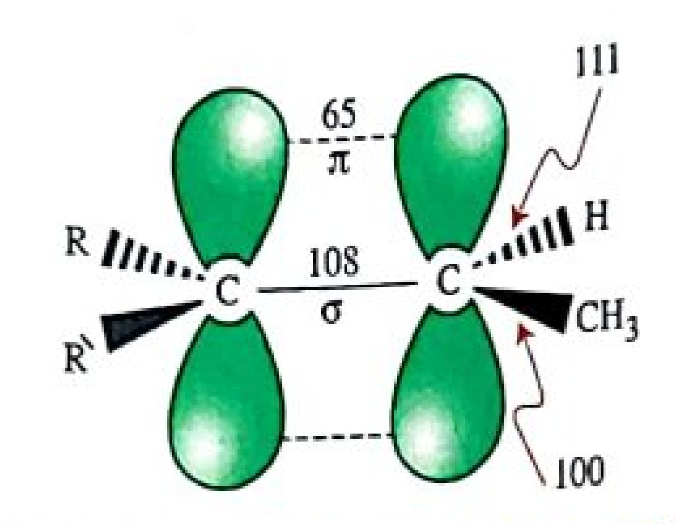
$$\underset{\text{ميثان}}{CH_{4(g)}} + H_2O_{(v)} \xrightarrow[\text{cat}]{725^\circ C} \underset{\text{الغاز المائى}}{CO_{(g)} + 3H_{2(g)}}$$

استخدامات الغــاز المائى

- يستخدم كمادة مختزلة (كما فى فرن مدركس).
- يستخدم كوقود.

١ الرابطة باى و الرابطة سيجما

- **الرابطة باى** (π) **أضعف من الرابطة سيجما** (σ)، لأن الرابطة باى تنشأ من تداخل الأوربيتالات الذرية مع بعضها بالجنـب فـيسهل كسرهـا، أما الرابطة سيجما فتنشأ من تداخـل الأوربيتالات الذرية مع بعضها بالرأس فيصعب كسرها.

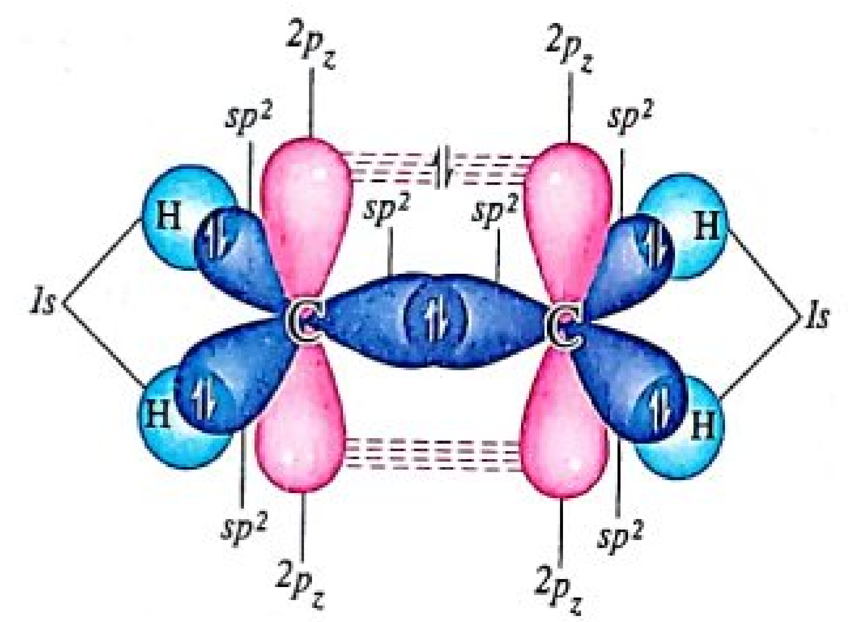


قوة الروابط فى الألكينات مقدرة بوحدة (kcal/mol)
«للإيضاح فقط»

٢ تكوين الروابط سيجما و الروابط باى فى جزىء الإيثين

- **فى جزىء الإيثين ترتبط ذرتى الكربون ببعضهما، وترتبط كل منهما بذرتى هيدروجين عن طريق نوعين من الروابط، هما :**
  - **الرابطة سيجما** (σ) وتنشأ من التداخل بالرأس بين الأوربيتالات الذرية.
  - **الرابطة باى** (π) وتنشأ من التداخل بالجنب بين الأوربيتالات الذرية.

كما يتضح من الشكلين التاليين :



تكوين الروابط سيجما و باى فى جزىء الإيثين

H H C=C H H (σ, π)

جزىء الإيثين

تصنف الهيدروكربونات الأليفاتية غير المشبعة مفتوحة السلسلة إلى قسمين، هما :

- سلسلة الألكينات.
- سلسلة الألكاينات.

سلسلة الألكينات

- الألكينات هى هيدروكربونات أليفاتية غير مشبعة مفتوحة السلسلة، يوجد بين ذرات الكربون فى جزيئاتها رابطة مزدوجة واحدة على الأقل.
- تسمى سلسلة الألكينات بالأوليفينات.

للإيضاح فقط

اشتق اسم أوليفين من الكلمة اللاتينية أوليم (oleum) والتى تعنى زيت (Oil) نظرًا لاحتواء الزيوت النباتية على روابط مزدوجة فى سلاسلها الكربونية.

- الألكينات سلسلة متجانسة قانونها العام :

$$C_nH_{2n} \quad (n > 1)$$

- تشتق الألكينات من الألكانات المقابلة لها بانتزاع ذرتى هيدروجين منها، وعلى هذا الأساس يقل كل مركب فى هذه السلسلة عن الألكان المقابل له بعدد 2 ذرة هيدروجين مع استبدال الخاتمة (-ان) فى الألكان بالخاتمة (-ين) فى الألكين المقابل.

$$\underset{\text{ألكان}}{C_nH_{2n+2}} \xrightarrow{-2H} \underset{\text{ألكين}}{C_nH_{2n}}$$

تطبيق

$$\underset{\text{إيثان}}{C_2H_6} \xrightarrow{-2H} \underset{\text{إيثين}}{C_2H_4}$$

ملحوظة

اول صيغة جزيئية فى سلسلة الألكينات تكون لها عدة ايزومرات هى : C_4H_8

```
      H  H  H  H          H  H  H  H            H H-C-H H
      |  |  |  |          |  |  |  |            |   |   |
    H-C--C--C=C-H       H-C--C=C--C-H         H-C --- C == C-H
      |  |                |        |            |
      H  H                H        H            H
       (1)                   (2)                    (3)
```


تسمية الأيوباك لمركبات الألكينات

يراعى مراجعة تسمية الألكانات، مراعاة لعدم تكرار بعض النقاط الأساسية فى تسمية جميع المركبات العضوية ثم تراعى الخطوات التالية

	الخطـــوات	تطبيق ①
الخطوة الأولى	تحديد أطول سلسلة كربونية تحتوى على رابطة مزدوجة (=)	H_3C-CH_2 / $C=CH_2$ (2، 1) / $CH_3-CH_2-CH_2$ (5، 4، 3) أطول سلسلة كربونية بها رابطة مزدوجة تحتوى على 5 ذرات كربون
الخطوة الثانية	تسمية أطول سلسلة كربونية باسم البادئة المعبرة عن عدد ذرات الكربون، وتضاف الخاتمة (- ين) إلى نهاية اسم السلسلة الأساسية	السلسلة الأساسية فى هذا المركب تسمى بنتين
الخطوة الثالثة	ترقيم السلسلة الأساسية من الطرف الأقرب للرابطة المزدوجة (=)	ترقيم السلسلة الأساسية فى هذا المركب 1- بنتين
الخطوة الرابعة	تحديد موضع واسم التفرع	موضع واسم التفرع فى هذا المركب 2- إيثيل ∴ اسم المركب : 2- إيثيل -1- بنتين
الخطوة الخامسة	عند وجود أكثر من تفرع ترتب التفرعات أبجديًا حسب أسمائها اللاتينية (الإنجليزية مجازًا) دون التقيد بالترتيب الرقمى لها على ذرات كربون السلسلة الأساسية	**تطبيق ②** C_2H_5 على ذرة الكربون 4 $\underset{7}{CH_3}-\underset{6}{CH_2}-\underset{5}{CH_2}-\underset{4}{C}=\underset{3}{C}-CH_3$ $\underset{1}{H_3C}-\underset{2}{CH_2}$ على ذرة الكربون 3 3- ميثيل -4- إيثيل -3- هبتين **تسمية خطا** ✗ 4- إيثيل -3- ميثيل -3- هبتين **تسمية صواب** ✔

مثال ١

اكتب تسمية الأيوباك لكل من المركبات المعبر عنها بالصيغ البنائية التالية :

(١)
$$\begin{array}{c} \qquad\quad C_2H_5 \\ \qquad\quad | \\ CH_2=CH-CH-CH_3 \end{array}$$

(٢)
$$\begin{array}{l} CH_2=CH-CH-CH_2-CH_3 \\ \qquad\qquad\quad | \\ CH_3-CH_2-CH_2 \end{array}$$

(٣)
$$\begin{array}{l} H_3C \diagdown \qquad \diagup CH_3 \\ \qquad\; C=C \\ H_3C \diagup \qquad \diagdown H \end{array}$$

فكرة الحل

يتم رسم الصيغة البنائية فى الصورة الآتية لتسهيل تحديد السلسلة الأساسية :

(١)
$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\;\; \overset{4}{C}H_2-\overset{5}{C}H_3 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \underset{1}{C}H_2=\underset{2}{C}H-\underset{3}{C}H-(CH_3) \end{array}$$

(٢)
$$\begin{array}{l} \underset{1}{C}H_2=\underset{2}{C}H-\underset{3}{C}H-(C_2H_5) \\ \qquad\qquad\quad | \\ \underset{6}{C}H_3-\underset{5}{C}H_2-\underset{4}{C}H_2 \end{array}$$

(٣)
$$\begin{array}{l} \underset{1}{C}H_3-\underset{2}{C}=\underset{3}{C}H-\underset{4}{C}H_3 \\ \qquad\quad | \\ \qquad (CH_3) \end{array}$$

الحل

(١) 3- ميثيل -1- بنتين (٢) 3- إيثيل -1- هكسين (٣) 2- ميثيل -2- بيوتين

مثال ٢

اكتب تسمية الأيوباك لكل من الصيغ البنائية المكثفة التالية :

(١)	(٢)
$CH_2CHCH_2CH_2CH_2CH_3$	$CH_2CHCH(CH_3)CH_2CHClCH_3$

فكرة الحل

تعتمد على تحويل الصيغة البنائية المكثفة إلى صيغة بنائية تتضح فيها الروابط التساهمية.

الحل

(١)
$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\;\; H \quad H \quad H \quad H \quad H \\ H \diagdown \qquad\; | \quad\;\; | \quad\;\; | \quad\;\; | \quad\;\; | \\ \quad\; \underset{1}{C}=\underset{2}{C}-\underset{3}{C}-\underset{4}{C}-\underset{5}{C}-\underset{6}{C}-H \\ H \diagup \qquad\qquad\; | \quad\;\; | \quad\;\; | \quad\;\; | \\ \qquad\qquad\qquad H \quad H \quad H \quad H \end{array}$$

1- هكسين

(٢)
$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\;\; H \quad H \quad\;\; H \quad H \quad H \\ H \diagdown \qquad\; | \quad\;\; | \quad\;\;\; | \quad\;\; | \quad\;\; | \\ \quad\; \underset{1}{C}=\underset{2}{C}-\underset{3}{C}-\underset{4}{C}-\underset{5}{C}-\underset{6}{C}-H \\ H \diagup \qquad\qquad\; | \quad\;\;\; | \quad\;\; | \quad\;\; | \\ \qquad\qquad\quad CH_3 \; H \quad Cl \quad H \end{array}$$

5- كلورو -3- ميثيل -1- هكسين

مثال ٣

ارسم الصيغة البنائية لمركب 2- ميثيل -3- هكسين.

الحل

تعتمد فكرة الحل على مهارة تحليل اسم المركب كما يتضح من المخطط المقابل، ثم تحويل ما تم استنباطه إلى رسم الصيغة البنائية من خلال عدة خطوات كالتالى :

2- ميثيل -3- هكسين

1. اطول سلسلة كربونية (السلسلة الأساسية) تحتوى على 6 ذرات كربون
2. ترتبط ذرة الكربون رقم 3 مع ذرة الكربون رقم 4 برابطة مزدوجة
3. تتفرع مجموعة ميثيل من ذرة الكربون رقم 2

	خطوات الحل	التطبيق
الخطوة الأولى	رسم سلسلة تتكون من 6 ذرات كربون مع ترقيمها من أحد الطرفين	$\underset{1}{C}\;\underset{2}{C}\;\underset{3}{C}\;\underset{4}{C}\;\underset{5}{C}\;\underset{6}{C}$
الخطوة الثانية	رسم رابطة مزدوجة بين ذرتى الكربون 3، 4 وروابط أحادية بين باقى ذرات الكربون	$\underset{1}{C}-\underset{2}{C}-\underset{3}{C}=\underset{4}{C}-\underset{5}{C}-\underset{6}{C}$
الخطوة الثالثة	إضافة مجموعة ميثيل على ذرة الكربون رقم 2	$\underset{1}{C}-\underset{2}{\overset{CH_3}{\overset{\vert}{C}}}-\underset{3}{C}=\underset{4}{C}-\underset{5}{C}-\underset{6}{C}$
الخطوة النهائية	إضافة ذرات هيدروجين إلى ذرات الكربون بما يكمل تكافؤها الرباعى	$H-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{CH_3}{C}}-\underset{H}{C}=\overset{H}{C}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-H$

مثال ٤

اكتب الصيغة البنائية والصيغة الجزيئية للمركب 4- بروبيل -2- هبتين.

الحل

الصيغة البنائية :

$$H-\underset{H}{\overset{H}{\underset{1}{C}}}-\overset{H}{\underset{2}{C}}=\overset{H}{\underset{3}{C}}-\underset{H}{\overset{C_3H_7}{\underset{4}{C}}}-\underset{H}{\overset{H}{\underset{5}{C}}}-\underset{H}{\overset{H}{\underset{6}{C}}}-\underset{H}{\overset{H}{\underset{7}{C}}}-H$$

الصيغة الجزيئية : $C_{10}H_{20}$

للتأكد من صحة الإجابة يتم التعويض عن قيمة n بالمقدار 10

فى القانون العام للألكينات : C_nH_{2n}

$$C_{10}H_{(2\times10)} \longrightarrow C_{10}H_{20} \quad ✔$$

مثال ٥

اكتب الصيغ البنائية للمركبات التالية، موضحًا وجه الاعتراض على هذه التسمية، ثم اكتب الاسم الصحيح لكل منها تبعًا لنظام الأيوباك :

(١) 2- برومو -3- بيوتين.　　(٢) 2- ميثيل -3- برومو -1- هكسين.

الحل

	الصيغة البنائية للمركب	وجه الاعتراض على التسمية	التسمية الصحيحة
(١)	H Br H H H−C−C−C=C−H 1̶1 2̶1 3 4 H H	الترقيم لم يبدأ من الطرف الأقرب للرابطة المزدوجة	3- برومو -1- بيوتين
(٢)	CH_3 Br H H H H╲C=C−C−C−C−C−H H╱ 1 2 3̶1 4̶1 5̶1 6̶1 H H H H	الترقيم لم يبدأ من الترتيب الأبجدى الصحيح لبدايات أسماء التفرعات	3- برومو -2- ميثيل -1- هكسين

مثال ٦

هيدروكربون أليفاتى غير مشبع كتلته المولية 56 g/mol ويحتوى المول منه على 48 g كربون : [C = 12 , H = 1]

(١) استنتج الصيغة الجزيئية لهذا الهيدروكربون.

(٢) اكتب الصيغ البنائية لاثنين من أيزومرات هذا المركب.

الحل

(١) كتلة الهيدروجين = 56 − 48 = 8 g

عدد المولات = $\frac{\text{كتلة المادة}}{\text{الكتلة المولية من المادة}}$

عدد مولات ذرات C فى المركب = $\frac{48}{12}$ = 4 mol ، عدد مولات ذرات H فى المركب = $\frac{8}{1}$ = 8 mol

∴ الصيغة الجزيئية للمركب C_4H_8

(٢)



H H H H H−C−C−C=C H H H	....	....

مثال ٧

ألكين متفرع كتلته المولية 70 g/mol : [C = 12 , H = 1]

(١) استنتج الصيغة الجزيئية لهذا الألكين.

(٢) اكتب تسمية الأيوباك لاثنين من أيزومرات هذا الألكين.

الحل

(١) ∵ الصيغة العامة للألكينات هى : C_nH_{2n}

∴ 12n + 2n = 70　　∴ n = 5

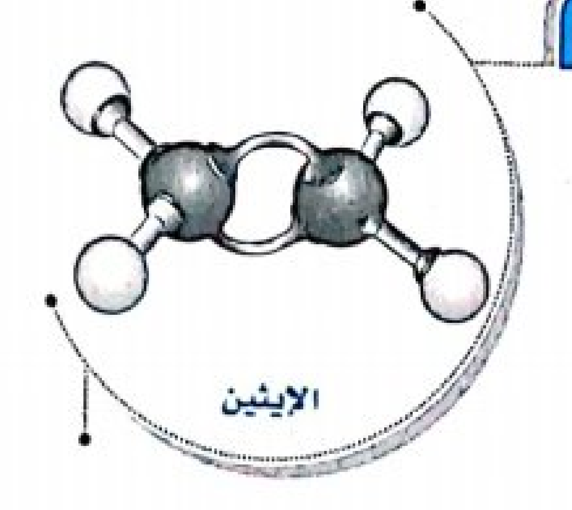
∴ الصيغة الجزيئية لهذا الألكين : $C_5H_{(2\times5)}$ ⟵ C_5H_{10}

(٢)

اختبر نفسك بكتابة تسمية الأيوباك لأيزومرى الألكين

2- ميثيل -1- بيوتين	....	....

الإيثين C_2H_4 كمثال للألكينات

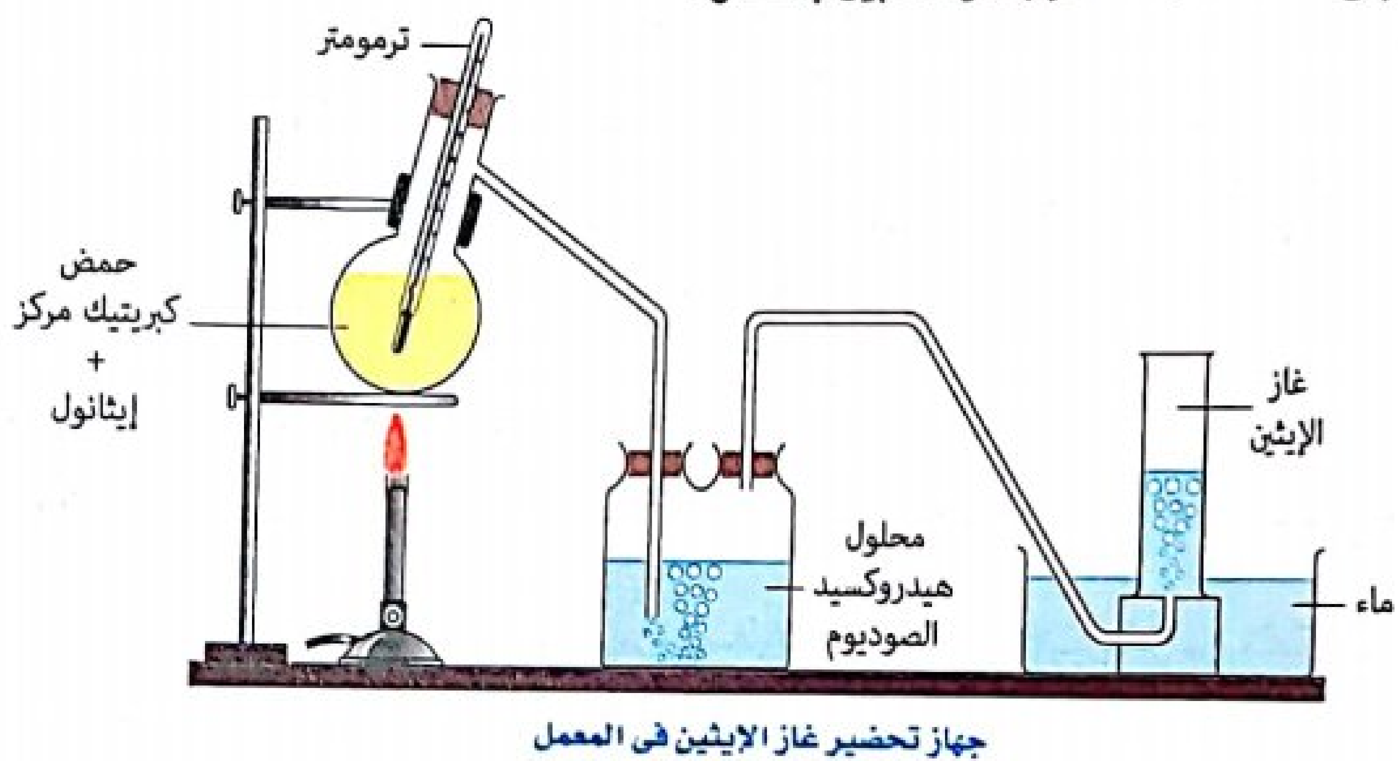


الإيثين

- **يمثل الإيثين أول مركبات سلسلة الألكينات.**
- **الاسم الشائع للإيثين هو الإيثيلين.**

تحضير غاز الإيثين فى المعمل

- يُحضر غاز الإيثين فى المعمل بنزع الماء من الكحول الإيثيلى (الإيثانول) بواسطة حمض الكبريتيك المركز الساخن إلى 180°C، **باستخدام جهاز كالمبين بالشكل :**



جهاز تحضير غاز الإيثين فى المعمل

ويتم هذا التفاعل على خطوتين متتاليتين، هما :

الخطوة الأولى يتفاعل الإيثانول مع حمض الكبريتيك المركز الساخن مكونًا **كبريتات الإيثيل الهيدروجينية**.

$C_2H_5HSO_4$

$$\underset{\text{إيثانول}}{CH_3-CH_2-OH} + \underset{\text{حمض كبريتيك}}{H-O-SO_3H} \xrightarrow[80^\circ C]{conc} \underset{\text{كبريتات إيثيل هيدروجينية}}{CH_3-CH_2-O-SO_3H} + H_2O$$

الخطوة الثانية تتحلل كبريتات الإيثيل الهيدروجينية بالحرارة (180°C) مكونة **الإيثين**.

$C_2H_5HSO_4$, H_2SO_4

$$\underset{\text{كبريتات إيثيل هيدروجينية}}{CH_3-CH_2-O-SO_3H} \xrightarrow{180^\circ C} \underset{\text{إيثين}}{CH_2=CH_2} + \underset{\text{حمض كبريتيك}}{H-O-SO_3H}$$

وبجمع معادلتى الخطوتين نحصل على معادلة تحضير غاز الإيثين.

$$\underset{\text{كحول إيثيلى}}{C_2H_5OH_{(l)}} + \underset{\text{حمض كبريتيك}}{H_2SO_{4(aq)}} \xrightarrow[80^\circ C]{conc} \underset{\text{كبريتات إيثيل هيدروجينية}}{C_2H_5HSO_{4(aq)}} + H_2O_{(v)}$$

$$\underset{\text{كبريتات إيثيل هيدروجينية}}{C_2H_5HSO_{4(aq)}} \xrightarrow{180^\circ C} \underset{\text{إيثين}}{C_2H_{4(g)}} + \underset{\text{حمض كبريتيك}}{H_2SO_{4(aq)}}$$

بالجمع

$$\underset{\text{إيثانول}}{C_2H_5OH_{(l)}} \xrightarrow[180^\circ C]{conc\ H_2SO_4} \underset{\text{إيثين}}{C_2H_{4(g)}} + \underset{\text{بخار ماء}}{H_2O_{(v)}}$$

يراعى عند تحضير غاز الإيثين فى المعمل ما يلى :

- **يمرر أولًا على محلول هيدروكسيد صوديوم، للتخلص من آثار أبخرة حمض الكبريتيك المتصاعدة مع غاز الإيثين.**
- **يجمع غاز الإيثين فوق سطح الماء (بإزاحة الماء لأسفل)، لأن كثافة غاز الإيثين أقل من كثافة الماء** ولا يذوب فيه.

الخواص العامة للألكينات

تتناول الخواص العامة للألكينات كل من :

أولًا: الخواص الفيزيائية
ثانيًا: الخواص الكيميائية

أولًا الخواص الفيزيائية للألكينات

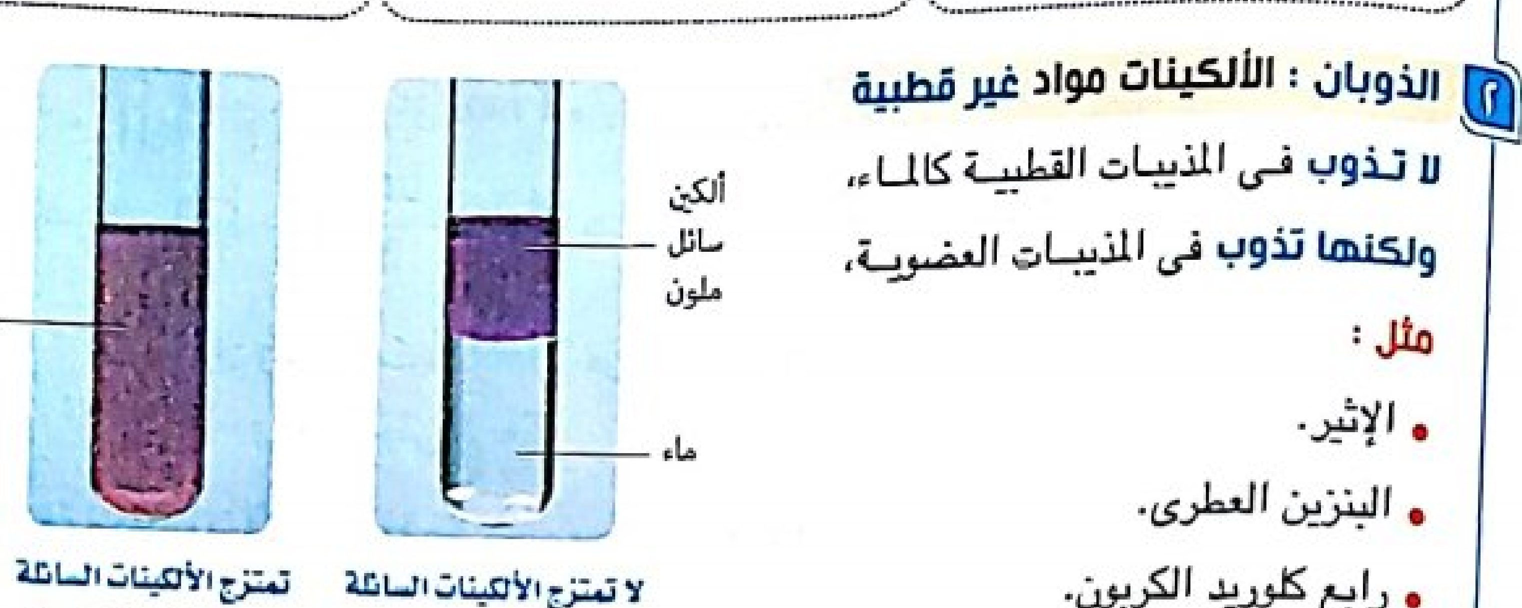
١ الحالة الفيزيائية : تتواجد الألكينات فى حالات المادة الثلاث، كما يتضح من الجدول التالى :

الألكينات الغازية	الألكينات السائلة	الألكينات الصلبة
الألكينات التى تحتوى من 2 : 4 ذرة كربون	الألكينات التى تحتوى من 5 : 15 ذرة كربون	الألكينات التى تحتوى على أكثر من 15 ذرة كربون

٢ الذوبان : الألكينات مواد غير قطبية

لا تذوب فى المذيبات القطبية كالماء، **ولكنها تذوب** فى المذيبات العضوية، **مثل :**

- الإثير.
- البنزين العطرى.
- رابع كلوريد الكربون.

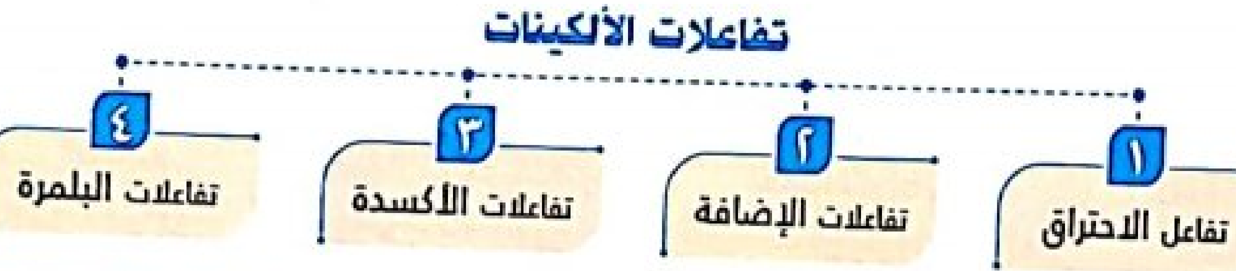


لا تمتزج الألكينات السائلة فى المذيبات القطبية — تمتزج الألكينات السائلة فى المذيبات العضوية

ثانيًا الخواص الكيميائية للألكينات

تعتبر الألكينات **أكثر نشاطًا** من الألكانات، **لأن الألكينات** تحتوى على روابط ثنائية تتكون من رابطة سيجما (σ) قوية صعبة الكسر ورابطة باى (π) ضعيفة سهلة الكسر، بينما الألكانات تحتوى على روابط أحادية جميعها من النوع سيجما (σ) القوية صعبة الكسر.

تفاعلات الألكينات



١ تفاعل احتراق الألكينات

- تحترق (تشتعل) الألكينات فى الهواء من خلال تفاعل طارد للحرارة مكونة غاز ثانى أكسيد الكربون وبخار ماء.

$$C_2H_{4(g)} + 3O_{2(g)} \xrightarrow{\Delta} 2CO_{2(g)} + 2H_2O_{(v)} + Energy$$

إيثين - أكسجين - ثانى أكسيد الكربون - بخار ماء

مثال

يحترق 0.02 mol من الألكين X تمامًا فى وفرة من غاز الأكسجين لتكوين 0.896 L من غاز ثانى أكسيد الكربون (at STP) :

(١) احسب عدد مولات غاز CO_2 الناتجة من احتراق 1 mol من المركب X (at STP).

(٢) ما عدد ذرات الكربون فى الجزىء الواحد من المركب X ؟

(٣) ما الصيغة الجزيئية للألكين X ؟

الحل

(١)

$$X + O_2 \xrightarrow{\Delta} CO_2 + H_2O$$

0.02 mol ← 0.896 L

1 mol ← ? L

حجم غاز CO_2 الناتج من احتراق 1 mol من الألكين X = $\frac{0.896}{0.02} = 44.8$ L

عدد مولات غاز CO_2 = $\frac{\text{حجم الغاز}}{22.4} = \frac{44.8}{22.4} = 2$ mol

(٢) ∵ 1 mol من الألكين يحترق مكونًا 2 mol من غاز CO_2

∴ جزىء الألكين يحتوى على ذرتى كربون.

(٣) ∵ الصيغة العامة للألكينات C_nH_{2n} ، ∵ $n = 2$

∴ الصيغة الجزيئية للألكين : $C_2H_{(2\times2)} \Leftarrow C_2H_4$

٢ تفاعلات الإضافة

- **تفاعلات الإضافة** يقصد بها إضافة ذرات أو مجموعات ذرية إلى ذرتى كربون متجاورتين ومرتبطتين معًا برابطة غير مشبعة (ثنائية أو ثلاثية) لتحويلها إلى مركبات مشبعة.
- **تتميز الألكينات بقدرتها على** الدخول فى تفاعلات إضافة مكونة مركبات مشبعة (ألكانات أو مشتقاتها)، لسهولة كسر الرابطة باى مع بقاء الرابطة سيجما فقط، لذا تتكون مركبات مشبعة.

تفاعلات الألكينات بالإضافة

- أ) تفاعلات إضافة الهيدروجين (H_2)
- ب) تفاعلات إضافة الهالوجينات (X_2)
- ج) تفاعلات إضافة هاليدات الهيدروجين (HX)
- د) تفاعلات إضافة الماء (HOH)

أ) تفاعلات إضافة الهيدروجين (H_2) إلى الألكينات (الهدرجة الحفزية)

- تُعرف تفاعلات إضافة الهيدروجين إلى الألكينات باسم **تفاعلات الهدرجة**.
- تتم تفاعلات هدرجة الألكينات فى وجود **عوامل حفازة** مثل (النيكل المجزأ أو البلاتين المجزأ) مع التسخين مكونة **الألكانات المقابلة**.

$$C_2H_{4(g)} + H_{2(g)} \xrightarrow[150^\circ : 300^\circ C]{Pt \text{ or } Ni} C_2H_{6(g)}$$

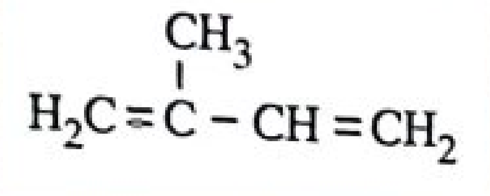
إيثين - إيثان

للإيضاح فقط

كيفية حدوث تفاعل الهدرجة

- يلزم 1 mol من جزيئات الهيدروجين **لكسر** كل 1 mol من الرابطة باى (π) فى الألكين لتحويله إلى مركب مشبع.

تطبيق



يلزم **2 mol** من جزيئات الهيدروجين لتحويل **1 mol** من الألكين المقابل إلى مركب مشبع، **لأن كل 1 mol** من هذا الألكين يحتوى على **2 mol** من الرابطة باى (π).

مثال

المركب المقابل من الألكينات : $CH_2CHCHCH_2$

(١) ما عدد الروابط باى (π) والروابط سيجما (σ) فى الجزىء الواحد من هذا المركب ؟

(٢) ما عدد مولات جزيئات الهيدروجين اللازمة لتحويل 1 mol من هذا المركب إلى مركب مشبع ؟

الحل

(١) من الصيغة البنائية للمركب : $H_2C=CH-CH=CH_2$

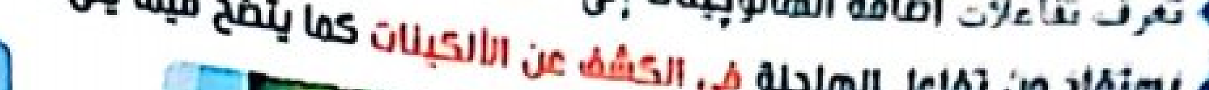
المركب يحتوى على :

- 2 رابطة باى (C – C).
- 3 روابط سيجما (C – C).
- 6 روابط سيجما (C – H).

∴ الجزىء من هذا المركب يحتوى على **2 رابطة π** و **9 روابط σ**

(٢) ∵ 1 mol من هذا المركب يحتوى على 2 mol من الروابط باى (π).

∴ يلزم **2 mol** من جزيئات الهيدروجين لتحويل 1 mol من هذا المركب غير المشبع إلى مركب مشبع.



- تُعرف تفاعلات إضافة الهالوجينات إلى الألكينات باسم **تفاعلات الهلجنة**.
- **يستفاد من تفاعل الهلجنة في الكشف عن الألكينات كما يتضح فيما يلي :**



يزول لون ماء البروم تدريجيًا عند إمرار غاز الإيثين فيه

- عند إمرار غاز الإيثين في ماء البروم (البروم المذاب في رابع كلوريد الكربون) **يزول** لون ماء البروم الأحمر، لاستهلاك البروم في كسر الرابطة الثنائية في الإيثين مكونًا مركب 1،2- ثنائي بروموإيثان عديم اللون.

$$\underset{\text{إيثين}}{H_2C=CH_{2(g)}} + Br_{2(l)} \xrightarrow{CCl_4} \underset{\text{1،2- ثنائي برومو إيثان (عديم اللون)}}{BrCH_2-CH_2Br_{(l)}}$$

تذكر أن

- تفاعل هلجنة الألكينات **بالإضافة لا يحتاج إلى أشعة فوق بنفسجية** (UV).
- تفاعل هلجنة الألكانات **بالاستبدال يحتاج إلى أشعة فوق بنفسجية** (UV).

مثال

هل يزول لون 0.2 g من ماء البروم الأحمر - تمامًا - عند إمرار 22.4 mL من غاز الإيثين فيه (at STP) ؟ **مع تعليل إجابتك بالحسابات الكيميائية.** [Br_2 = 160 g/mol]

الحل

$$C_2H_4 + Br_2 \xrightarrow{CCl_4} C_2H_4Br_2$$

C_2H_4	يتفاعل مع ⟵	Br_2
1 mol		1 mol
22.4 L/mol		160 g/mol
0.0224 L		? g

كتلة البروم المتفاعلة مع الإيثين = $\frac{0.0224 \times 160}{22.4} = 0.16$ g

∴ **لا يزول** لون ماء البروم تمامًا، **لبقاء** كمية منه بدون تفاعل مقدارها = 0.2 − 0.16 = 0.04 g

اكتب المعادلة الرمزية الدالة على كلورة البروبين.

$$\underset{\text{بروبين}}{CH_2=CH-CH_3} + Cl-Cl \longrightarrow \underset{\text{1،2- ثنائي كلوروبروبان}}{CH_2Cl-CHCl-CH_3}$$

أداء ذاتي

الشكل المقابل يوضح أنبوبتان بهما عينتين من سائلين (X) ، (Y) مضاف إليهما قطرات من ماء البروم، أيًا من السائلين يمثل هكسان وأيهما يمثل 1- هكسين ؟ مع التفسير.

....

....



ج تفاعلات إضافة هاليدات الهيدروجين (الأحماض الهالوجينية HX) إلى الألكينات

- تتفاعل الألكينات مع **هاليدات الهيدروجين** وهي مركبات غير متماثلة، حيث تنكسر الرابطة باي (π) وتتصل ذرة الهيدروجين بإحدى ذرتي كربون الرابطة باي وذرة الهالوجين بذرة الكربون الأخرى، ليتكون **هاليد الألكيل المقابل** وتتوقف نواتج الإضافة على نوع الألكين المستخدم (متماثل أم غير متماثل).

الألكينات المتماثلة	الألكينات غير المتماثلة
هي ألكينات توجد الرابطة المزدوجة فيها بين ذرتي كربون مرتبطتين بنفس العدد من ذرات الهيدروجين	هي ألكينات توجد الرابطة المزدوجة فيها بين ذرتي كربون مرتبطتين بعدد غير متساوٍ من ذرات الهيدروجين
أمثلة	
إيثين $H_2C=CH_2$	بروبين $H_3C-CH=CH_2$
2- بيوتين $H_3C-CH=CH-CH_3$	1- بيوتين $H_2C=CH-CH_2-CH_3$

إضافة هاليدات الهيدروجين إلى الألكينات المتماثلة

- عند إضافة هاليد هيدروجين (H^+X^-) إلى الكين متماثل، فإن إحدى ذرتي الكربون في الرابطة ($C=C$) تستقبل ذرة هيدروجين (H) في حين تستقبل ذرة الكربون الأخرى ذرة الهالوجين (X) لتكوين هاليد الألكيل (هالو الألكان) المقابل.

تطبيق تفاعل الإيثين مع بروميد الهيدروجين (HBr).

$$H_2C=CH_{2(g)} + HBr_{(g)} \longrightarrow H-CH_2-CH_2Br_{(l)}$$

إيثين — بروميد إيثيل (برومو إيثان)

إضافة هاليدات الهيدروجين إلى الألكينات غير المتماثلة

- عند إضافة هاليد هيدروجين إلى **الكين غير متماثل**، فإن التفاعل يتم بناء على قاعدة تُعرف باسم قاعدة ماركونيكوف وهى تنص على أنه عند إضافة متفاعل غير متماثل (H^+X^- ، $H^+-OSO_3H^-$) إلى ألكين غير متماثل، فإن الشق الموجب من المتفاعل يضاف إلى ذرة الكربون المرتبطة بالعدد الأكبر من ذرات الهيدروجين في حين يضاف الشق السالب من المتفاعل إلى ذرة الكربون المرتبطة بالعدد الأقل من ذرات الهيدروجين.

تطبيق تفاعل البروبين مع بروميد الهيدروجين.

تبعًا لقاعدة ماركونيكوف، عند إضافة متفاعل غير متماثل (HBr) إلى ألكين غير متماثل (بروبين)، فإن أيون الهيدروجين H^+ (الشق الموجب) يضاف إلى ذرة الكربون المرتبطة بالعدد الأكبر من ذرات الهيدروجين، في حين يُضاف أيون البروميد Br^- (الشق السالب) إلى ذرة الكربون المرتبطة بالعدد الأقل من ذرات الهيدروجين فيتكون 2- بروموبروبان.

$$H_3C-CH=CH_{2(g)} + HBr_{(g)} \longrightarrow H_3C-CHBr-CH_{3(l)}$$

بروبين — 2- بروموبروبان (بروميد أيزوبروبيل)

أداء ذاتي اكتب معادلة تفاعل يوديد الهيدروجين مع مركب 1- بيوتين، مع تسمية المركب الناتج تبعًا لنظام الأيوباك.

....

....

....

د) إضافة الماء (HOH) إلى الألكينات (الهيدرة الحفزية)

- تُعرف تفاعلات إضافة الماء إلى الألكينات في وجود حمض الكبريتيك المركز كعامل حفاز لتكوين الكحول المقابل باسم تفاعلات الهيدرة الحفزية للألكينات.

تطبيق تفاعل الإيثين مع الماء (الهيدرة الحفزية للإيثين).

$$C_2H_{4(g)} + H_2O_{(l)} \xrightarrow[110^\circ C]{H_2SO_4} C_2H_5OH_{(aq)}$$

إيثين — إيثانول

- **يستخدم حمض الكبريتيك المركز كعامل حفاز في تفاعلات هيدرة الإيثين**، لأن الماء إلكتروليت ضعيف، وبالتالي فإن تركيز أيونات الهيدروجين (H^+) الناتجة عن تأينه يكون ضعيف وغير كافي لكسر الرابطة باى (π) بين ذرتي الكربون، ولتوفير أيونات H^+ (زيادة تركيزها في وسط التفاعل) يلزم أن يتم التفاعل في وجود عامل مساعد مثل حمض الكبريتيك المركز (أي في وسط حامضي).

ويتم تفاعل الهيدرة الحفزية للإيثين (الألكينات) على خطوتين، كالتالي :

الخطوة الأولى يتفاعل الإيثين مع حمض الكبريتيك المركز عند $80^\circ C$ مكونًا كبريتات الإيثيل الهيدروجينية.

$$CH_2=CH_{2(g)} + H-OSO_3H_{(aq)} \xrightarrow{80^\circ C} H-CH_2-CH_2-OSO_3H_{(aq)}$$

إيثين — حمض كبريتيك — كبريتات إيثيل هيدروجينية

الخطوة الثانية تتحلل كبريتات الإيثيل الهيدروجينية مائيًا عند $110^\circ C$ مكونة الإيثانول.

$$H-CH_2-CH_2-OSO_3H_{(aq)} + H-OH_{(l)} \xrightarrow{110^\circ C} H-CH_2-CH_2-OH_{(aq)} + HOSO_3H_{(aq)}$$

كبريتات إيثيل هيدروجينية — ماء — إيثانول — حمض كبريتيك

- **وبجمع معادلتي الخطوتين نحصل على معادلة الهيدرة الحفزية للإيثين.**

$$CH_2=CH_{2(g)} + H-OH_{(l)} \xrightarrow[110^\circ C]{H_2SO_4} H-CH_2-CH_2-OH_{(aq)}$$

إيثين — ماء — إيثانول

أداء ذاتي

تدخل كبريتات الإيثيل الهيدروجينية فى تفاعلات انحلال حرارى و تفاعلات تحلل مائى، قارن بين نواتج التفاعلين، مع كتابة المعادلة الكيميائية المعبرة عن ذلك.

....

....

....

....

....

مثال

اكتب المعادلة الرمزية الدالة على تفاعل الهيدرة الحفزية لكل من :

(١) 2- بيوتين. (٢) 1- بيوتين.

مع تفسير مدى خضوع التفاعلين لقاعدة ماركونيكوف.

الحل

(١)

$$\underset{\text{2- بيوتين}}{H_3C-CH=CH-CH_3} + H-OH \xrightarrow[110^\circ C]{H_2SO_4} H_3C-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-CH_3$$

لا يخضع هذا التفاعل لقاعدة ماركونيكوف / لأن مركب 2- بيوتين من الألكينات المتماثلة.

(٢)

$$\underset{\text{1- بيوتين}}{H_2C=CH-CH_2-CH_3} + H-OH \xrightarrow[110^\circ C]{H_2SO_4} H-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-CH_2-CH_3$$

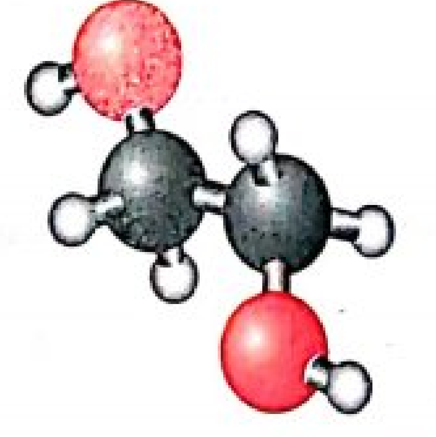
يخضع هذا التفاعل لقاعدة ماركونيكوف / لأن مركب 1- بيوتين من الألكينات غير المتماثلة.

٣ تفاعلات الأكسدة

تتأكسد الألكينات بالعوامل المؤكسدة، مثل :

- فوق أكسيد الهيدروجين H_2O_2
- برمنجنات البوتاسيوم القلوية البنفسجية $KMnO_4$

مكونة مركبات ثنائية الهيدروكسيل تُعرف باسم الجلايكولات.



ترتبط ذرتى الكربون فى الإيثيلين جليكول بمجموعتى هيدروكسيل

تطبيق : تفاعل باير.

عند إمرار غاز الإيثين فى محلول برمنجنات البوتاسيوم - فى وسط قلوى - وفى درجة حرارة الغرفة، يزول لون برمنجنات البوتاسيوم البنفسجى ويتكون مركب الإيثيلين جليكول.

$$\underset{\text{إيثين}}{H_2C=CH_2} + H_2O + \underset{\text{مصدره العامل المؤكسد } (KMnO_4)}{[O]} \xrightarrow[\text{وسط قلوى}]{KMnO_4} \underset{\text{إيثيلين جليكول، 1،2- ثنائى هيدروكسى إيثان}}{\begin{matrix} CH_2-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{matrix}}$$

ويُعرف هذا التفاعل بتفاعل باير، وهو تفاعل الألكينات مع محلول برمنجنات البوتاسيوم فى وسط قلوى للكشف عن وجود الرابطة المزدوجة بزوال لون البرمنجنات البنفسجى.

أداء ذاتي ١

وضح بالمعادلات الرمزية الموزونة :

(١) كيف يمكنك الحصول على كحول ثنائى الهيدروكسيل من كحول أحادى الهيدروكسيل (الإيثانول) ؟

....

....

(٢) ما مصدر الأكسجين [O] المستخدم فى تفاعل باير ؟

....

ملحوظة

يعتبر كل من تفاعل باير و تفاعل الهلجنة بالبروم من الاختبارات الهامة للكشف عن وجود الرابطة المزدوجة

أداء ذاتي ٢

كيف يمكنك التمييز بين غازى الإيثان و الإيثين بطريقتين مختلفتين ؟

* ....

....

* ....

....

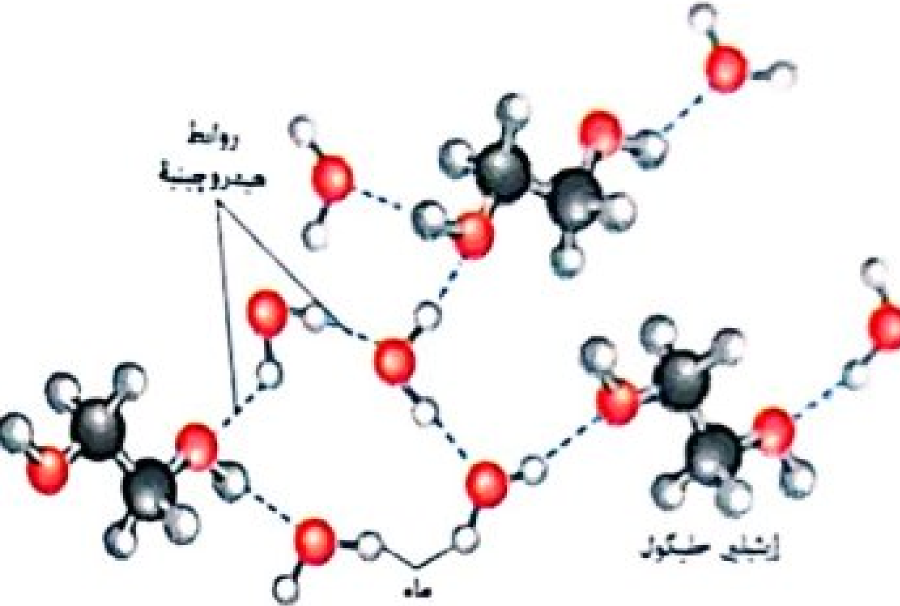
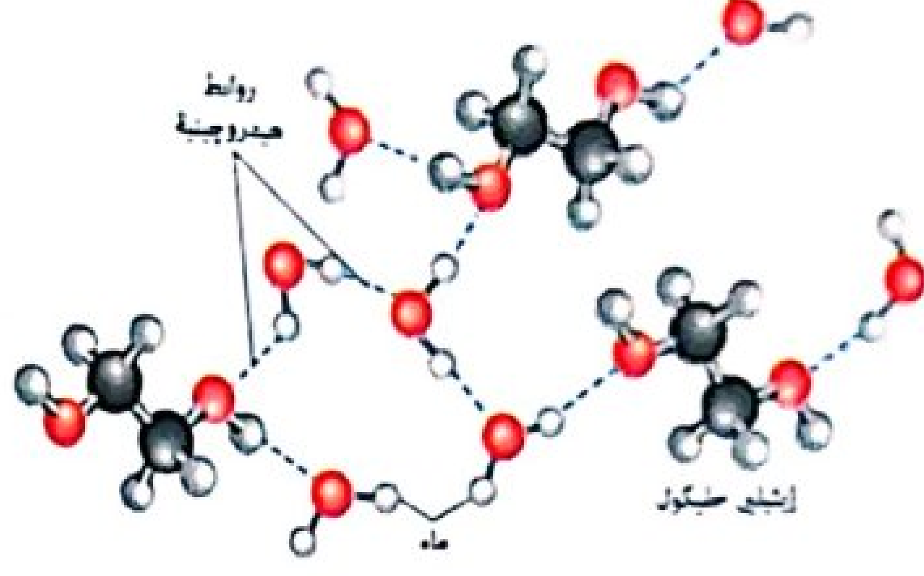
للاطلاع فقط

عند تسخين الألكينات مع برمنجنات البوتاسيوم فى وسط حامضى تتكون كيتونات أو أحماض كربوكسيلية

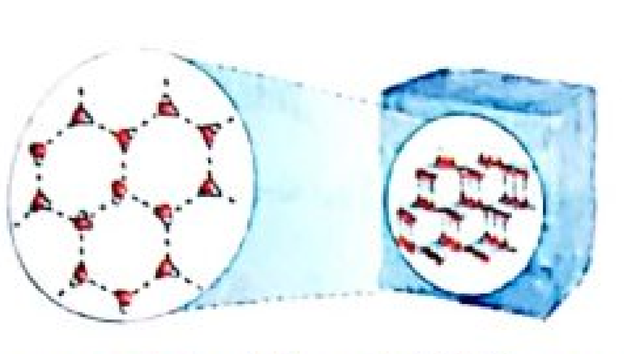
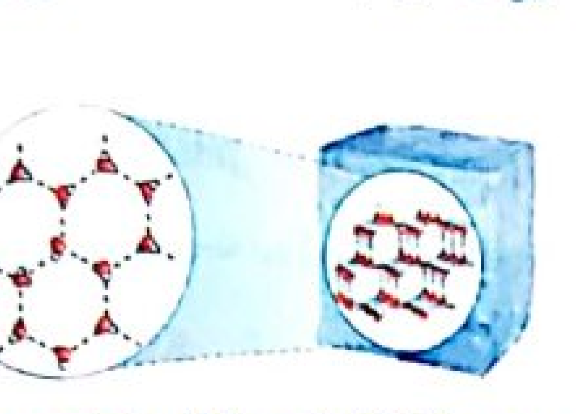
• الإيثيلين جليكول هو المادة الأساسية المانعة لتجمد المياه في مبردات السيارات، لأنه يكون روابط هيدروجينية مع جزيئات الماء، فيمنع تجمع جزيئات الماء مع بعضها على هيئة بللورات ثلج.



يضاف الإيثيلين جليكول إلى مبردات السيارات في المناطق الباردة لمنع تجمد المياه في المبردات

ارتباط الإيثيلين جليكول مع الماء بروابط هيدروجينية يمنع تجمد الماء

ارتباط جزيئات الماء ببعضها بروابط هيدروجينية في بللورات الثلج (بللورات سداسية الشكل)

٤ تفاعلات البلمرة Polymerization

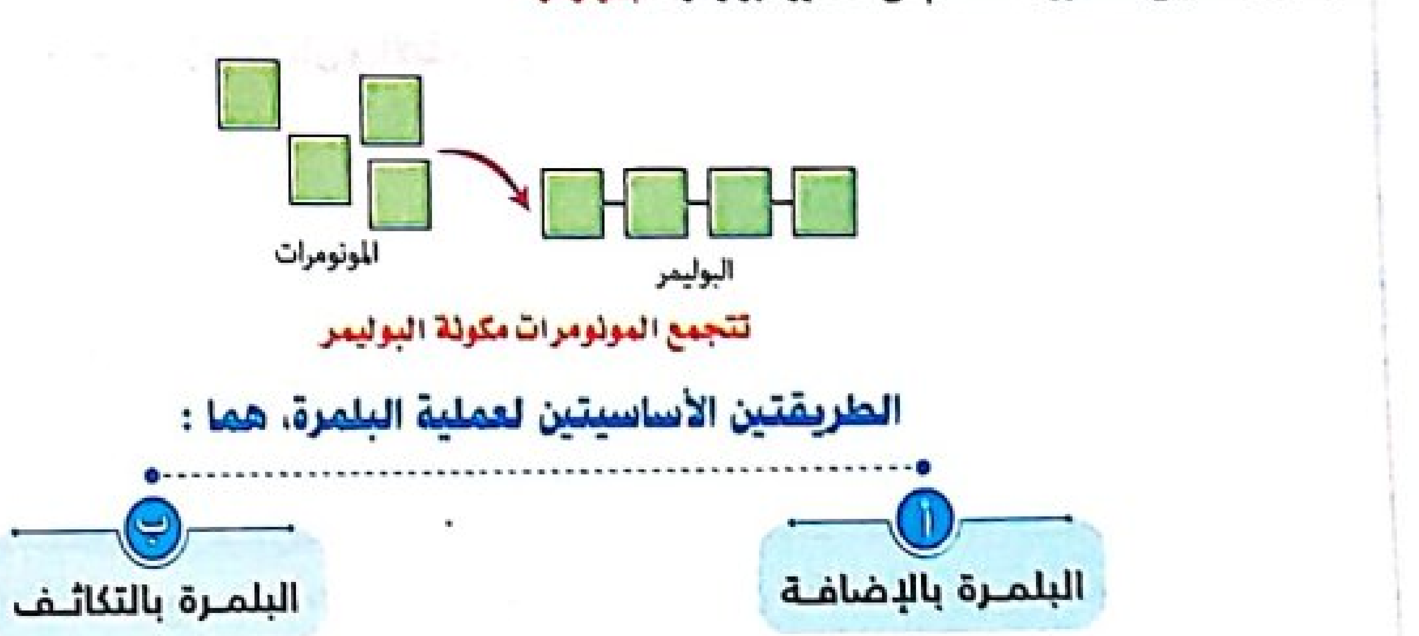
• **بوليمر** (Polymeros) كلمة يونانية معناها **عديد الوحدات** (Poly تعنى عديد ، mero تعنى وحدة).

• **تعتبر عملية البلمرة من** التفاعلات الكيميائية الهامة التى فتحت الباب على مصراعيه لتحضير العديد من المنتجات التى ساهمت فى ازدهار الحضارة.

• تعرف عملية تجمع عدد كبير من جزيئات مركبات بسيطة (مونومرات) يتراوح عددها من 10^2 : 10^6 جزيء لتكوين جزيء كبير عملاق ذو كتلة مولية كبيرة (بوليمر) **بعملية البلمرة**.

• ويعرف الجزيء الكبير جدًا الناتج عن عملية البلمرة **بالبوليمر**.

• والجزيء الأولى الصغير المستخدم فى تحضير البوليمرات **بالمونومر**.



تتجمع المونومرات مكونة البوليمر

الطريقتين الأساسيتين لعملية البلمرة، هما :

(أ) البلمرة بالإضافة — (ب) البلمرة بالتكاثف

(أ) البلمرة بالإضافة Addition polymerization

• **هى** عملية إضافة أعداد كبيرة جدًا من جزيئات مركب غير مشبع (مونومر) إلى بعضها لتكوين جزيء مشبع كبير جدًا (بوليمر).

• تتميز **الألكينات** بقدرتها على تكوين بوليمرات بالإضافة.

• فعند تسخين الإيثين تحت ضغط مرتفع (حوالى 1000 atm) فى وجود فوق الأكاسيد -**كمواد بادئة للتفاعل**- يتكون **البولى إيثيلين**.

الكتلة المولية للإيثين	28 g/mol
الكتلة المولية للبولى إيثيلين	30016 g/mol

تفسير عملية بلمرة الإيثين بالإضافة

• عند تسخين الإيثين تحت ضغط مرتفع تنكسر الرابطة باى (π) ويتحرر إلكترونى هذه الرابطة، ليصبح لكل ذرة كربون إلكترون حر.

• ترتبط كل ذرتى كربون مع بعضهما عن طريق الإلكترونين الحرين برابطة تساهمية أحادية.

• تستمر هذه العملية لتكوين سلاسل طويلة من جزيئات البوليمر.

$H_2C=CH_2 \quad H_2C=CH_2$

ضغط
حرارة
عوامل مساعدة

$\cdot CH_2-CH_2\cdot \quad \cdot CH_2-CH_2\cdot$

بارتباط عدد كبير من ذرات الكربون بروابط تساهمية يتكون

$[-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-]_n$

بوليمر بولى إيثيلين (وحدتين متكررتين)

$CH_2=CH_2 \quad CH_2=CH_2$

$\cdot CH_2-CH_2\cdot \quad \cdot CH_2-CH_2\cdot$

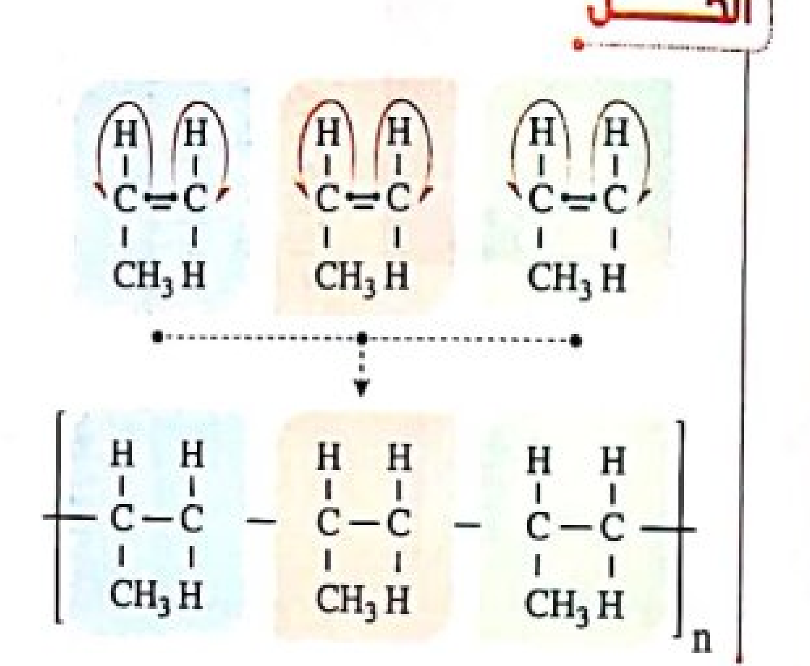
$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$

كاريكاتير يوضح مفهوم البلمرة بالإضافة

مثال

ارسم **الصيغة البنائية** لثلاث وحدات متكررة من ناتج بلمرة البروبين.

الحل



ملحوظة

* البوليمر المتكون بطريقة الإضافة :
  • **يتفق مع** المونومر المكون له.
  من حيث : كتل كل من المواد المستخدمة – المواد الناتجة – الصيغة الأولية.
  • **يختلف مع** المونومر المكون له.
  من حيث : الكتلة المولية – درجة الغليان – الكثافة – الصيغة الجزيئية.

بوليمرات الألكينات و مشتقاتها المتكونة بطريقة الإضافة

الجدول التالى يوضح مونومرات الألكينات ومشتقاتها والبوليمرات الناتجة عنها بالإضافة وأهم خواصها واستخداماتها :

المونومر	$H_2C=CH_2$ إيثيلين (إيثين)	$H_2C=CH-CH_3$ بروبلين (بروبين)	$H_2C=CH-Cl$ كلوروإيثين (كلوريد ڤاينيل)	$F_2C=CF_2$ رباعى فلوروإيثين
البوليمر	$\left[-CH_2-CH_2-\right]_n$ بولى إيثيلين	$\left[-CH_2-CH(CH_3)-\right]_n$ بولى بروبلين	$\left[-CH_2-CHCl-\right]_n$ بولى كلوروإيثين	$\left[-CF_2-CF_2-\right]_n$ بولى رباعى فلوروإيثين
الاسم التجارى	بولى إيثيلين (PE)	بولى بروبلين (PP)	بولى ڤاينيل كلوريد (PVC)	تفلون
خواص البوليمر	* لين. * لا يتأثر بالمواد الكيميائية.	* صلب. * قوى.	* لين. * قوى.	* يتحمل الحرارة. * غير قابل للالتصاق. * عازل للكهرباء. * خامل.
استخدامات البوليمر	* الخراطيم. * الزجاجات البلاستيك. * الرقائق والأكياس البلاستيك. رقائق بلاستيك	* السجاد. * المفارش. * المعلبات. * الشكائر البلاستيك. شكائر بلاستيك	* مواسير الصرف الصحى والرى. * الأحذية. * خراطيم المياه. * چراكن الزيوت المعدنية. * عوازل الأرضيات. عوازل الأرضيات	* الخيوط الجراحية. * تبطين أوانى الطهى (التيفال). إناء طهى مطلى بمادة التيفال

ملحوظة

مجموعة الڤاينيل

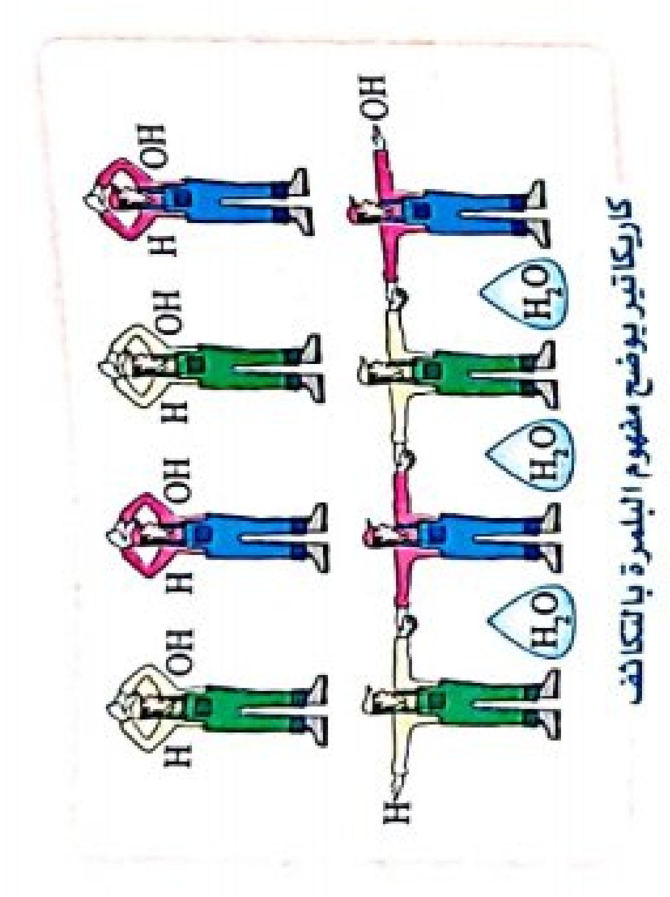
عبارة عن مجموعة (شق) تنشأ عن نزع ذرة هيدروجين من الإيثين

$H_2C=CH-$

م. ڤاينيل

ب البلمرة بالتكاثف

هى عملية تكاثف (ارتباط مع فقد جزىء بسيط مثل الماء) تتم بين مونومرين مختلفين -غالبًا- لتكوين بوليمر مشترك يمثل الوحدة الأولى التى تستمر بها عملية البلمرة.



كاريكاتير يوضح مفهوم البلمرة بالتكاثف

سوف يتم استعراض عمليات البلمرة بالتكاثف فى الدرس الحادى عشر من الباب 5 صفحة (٣٥٦).

سلسلة الألكاينات

- **الألكاينات** هى هيدروكربونات أليفاتية غير مشبعة مفتوحة السلسلة، يوجد بين ذرات الكربون فى جزيئاتها رابطة ثلاثية واحدة على الأقل.
- تسمى سلسلة الألكاينات باسم **الأسيتيلينات**، **لأن** أول مركب فى هذه المجموعة هو الإيثاين واسمه الشائع الأسيتيلين.
- **الألكاينات سلسلة متجانسة قانونها العام :**

$$C_nH_{2n-2} \quad (n > 1)$$

حيث n تمثل عدد ذرات الكربون فى الألكاين

- تشتق الألكاينات من الألكانات المقابلة لها بانتزاع **أربع ذرات هيدروجين** منها، وعلى هذا الأساس يقل كل مركب فى هذه السلسلة عن الألكان المقابل له بعدد 4 ذرات هيدروجين مع استبدال الخاتمة (-ان) فى الألكان بالخاتمة (-اين) فى الألكاين المقابل.

$$\underset{\text{ألكان}}{C_nH_{2n+2}} \xrightarrow{-4H} \underset{\text{ألكاين}}{C_nH_{2n-2}}$$

تطبيق

$$\underset{\text{إيثان}}{C_2H_6} \xrightarrow{-4H} \underset{\text{إيثاين}}{C_2H_2}$$

تسمية الأيوباك لمركبات الألكاينات

يراعى مراجعة تسمية الألكانات، مراعاةً لعدم تكرار بعض النقاط الأساسية فى تسمية جميع المركبات العضوية، ثم تراعى الخطوات التالية

	الخطـــوات	تطبيق ١ / تطبيق ٢
الخطوة الأولى	تحديد أطول سلسلة كربونية تحتوى على رابطة ثلاثية (≡)	$CH_3-CH-C\equiv CH$ (3، 2، 1)، والتفرع عند ذرة الكربون 3: $CH_3-CH_2-CH_2$ (6، 5، 4) أطول سلسلة كربونية بها رابطة ثلاثية تحتوى على 6 ذرات كربون
الخطوة الثانية	تسمية أطول سلسلة كربونية باسم البادئة المعبرة عن عدد ذرات الكربون، وتضاف الخاتمة (- اين) إلى نهاية اسم السلسلة الأساسية	السلسلة الأساسية فى هذا المركب تسمى هكساين
الخطوة الثالثة	ترقيم السلسلة الأساسية من الطرف الأقرب إلى الرابطة الثلاثية (≡)	ترقيم السلسلة الأساسية فى هذا المركب 1- هكساين
الخطوة الرابعة	تحديد موضع واسم التفرع	موضع واسم التفرع فى هذا المركب 3- ميثيل ∴ اسم المركب : 3- ميثيل -1- هكساين
الخطوة الخامسة	عند وجود أكثر من تفرع ترتب التفرعات أبجديًا حسب أسمائها اللاتينية (الإنجليزية مجازًا) دون التقيد بالترتيب الرقمى لها على ذرات كربون السلسلة الأساسية	**تطبيق ٢** $H-C(H)(H)-C(H)(Br)-C\equiv C-C(H)(Cl)-H$ (5، 4، 3، 2، 1) 1- كلورو -4- برومو -2- بنتاين **تسمية خطأ** ✗ 4- برومو -1- كلورو -2- بنتاين **تسمية صواب** ✓

مثال ١

اكتب تسمية الأيوباك لكل من المركبات المعبر عنها بالصيغ البنائية التالية :

(١)
```
       C2H5
        |
CH≡C − CH − CH3
```

(٢)
```
CH≡C − CH − CH2 − CH3
        |
CH3 − CH2 − CH2
```

فكرة الحل

يتم رسم الصيغة البنائية في الصورة الآتية لتسهيل تحديد السلسلة الأساسية :

(١)
```
           CH2 − CH3
           4     5
CH≡C  −  CH − (CH3)
1  2     3
```

(٢)
```
CH≡C − CH − (C2H5)
1  2   3
CH3 − CH2 − CH2
6     5     4
```

الحل

(١) 3− ميثيل −1− بنتاين

(٢) 3− إيثيل −1− هكساين

مثال ٢

اكتب تسمية الأيوباك لكل من الصيغ البنائية المكثفة التالية :

(١) $CH_3(CH_2)_2CCCH_3$

(٢) $CH_3CCCH_2CH_3$

فكرة الحل

تعتمد على تحويل الصيغة البنائية المكثفة إلى صيغة بنائية تتضح فيها الروابط التساهمية.

الحل

(١)
```
    H   H   H           H
    |   |   |           |
H − C − C − C − C≡C − C − H
    6   5   4   3  2    1
    |   |   |           |
    H   H   H           H
```
2− هكساين

(٢)
```
    H             H   H
    |             |   |
H − C − C≡C − C − C − H
    1   2  3    4   5
    |             |   |
    H             H   H
```
2− بنتاين

مثال ٣

ارسم الصيغة البنائية لمركب 2،2− ثنائي ميثيل −3− هكساين.

الحل

تعتمد فكرة الحل على مهارة تحليل اسم المركب كما يتضح من المخطط المقابل، ثم تحويل ما تم استنباطه إلى رسم الصيغة البنائية من خلال عدة خطوات كالتالي :

2،2− ثنائي ميثيل −3− هكساين

1. أطول سلسلة كربونية (السلسلة الأساسية) تحتوي على 6 ذرات كربون
2. ترتبط ذرة الكربون رقم 3 مع ذرة الكربون رقم 4 برابطة ثلاثية
3. تتفرع مجموعتي ميثيل من ذرة الكربون رقم 2

	خطوات الحل	التطبيق
الخطوة الأولى	رسم سلسلة تتكون من 6 ذرات كربون مع ترقيمها من أحد الطرفين	C C C C C C 1 2 3 4 5 6
الخطوة الثانية	رسم رابطة ثلاثية بين ذرتي الكربون 3 ، 4 وروابط أحادية بين باقي ذرات الكربون	C − C − C ≡ C − C − C 1 2 3 4 5 6
الخطوة الثالثة	إضافة مجموعتي ميثيل على ذرة الكربون رقم 2	CH_3 (فوق C2) C − C − C ≡ C − C − C 1 2 3 4 5 6 CH_3 (تحت C2)
الخطوة النهائية	إضافة ذرات هيدروجين إلى ذرات الكربون بما يُكمل تكافؤها الرباعي	H CH_3 H H (أعلى) H − C − C − C≡C − C − C − H H CH_3 H H (أسفل)

مثال ٤

اكتب الصيغة البنائية والصيغة الجزيئية للمركب 3 ، 4− ثنائي إيثيل −1− هبتاين.

الحل

الصيغة البنائية :
```
           C2H5  H     H   H   H
            |    |     |   |   |
H − C≡C − C  −  C  −  C − C − C − H
    1  2  3      4     5   6   7
            |    |     |   |   |
            H   C2H5   H   H   H
```

الصيغة الجزيئية : $C_{11}H_{20}$

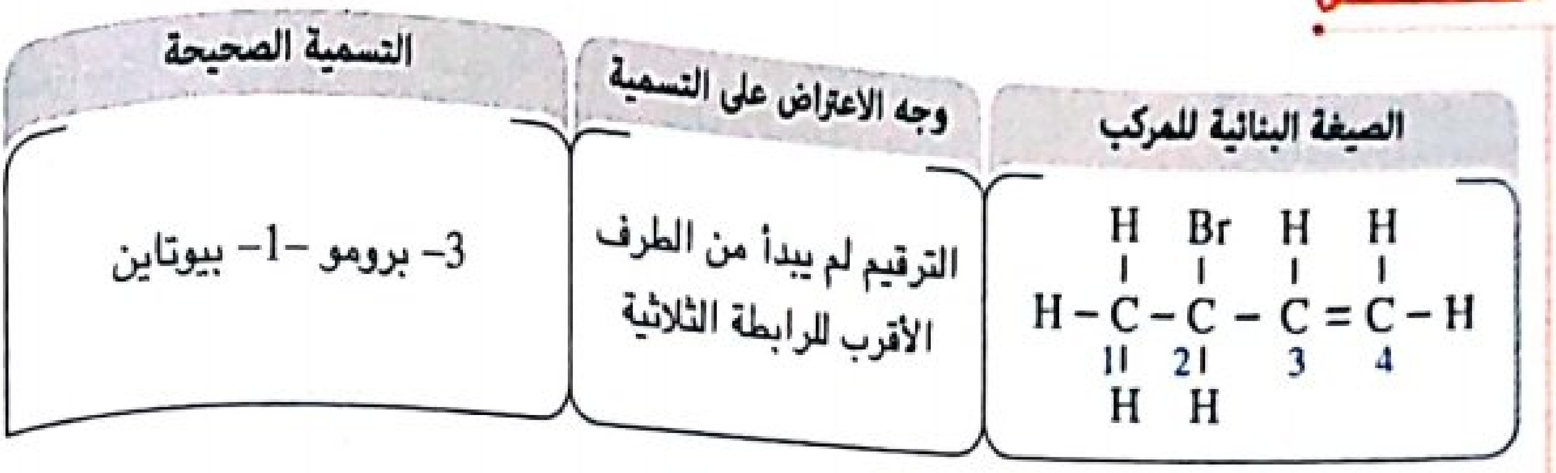
للتأكد من صحة الإجابة يتم التعويض عن قيمة n بالمقدار 11 في القانون العام للألكاينات : C_nH_{2n-2}

$C_{11}H_{(2\times11)-2} \longrightarrow C_{11}H_{20}$ ✔

مثال ٥

ارسم الصيغة البنائية للمركب : 2- برومو -3- بيوتاين، موضحًا وجه الاعتراض على هذه التسمية، ثم اكتب الاسم الصحيح لهذا المركب تبعًا لنظام الأيوباك.

الحل



الصيغة البنائية للمركب	وجه الاعتراض على التسمية	التسمية الصحيحة
$H-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{Br}{C}}-\overset{H}{C}=\overset{H}{C}-H$ (1، 2، 3، 4)	الترقيم لم يبدأ من الطرف الأقرب للرابطة الثلاثية	3- برومو -1- بيوتاين

مثال ٦

[C = 12 , H = 1]

ألكاين كتله المولية 54 g/mol :

(١) استنتج الصيغة الجزيئية له.

(٢) اكتب الصيغ البنائية المحتملة له.

الحل

(١) ∵ الصيغة العامة للألكاينات هى : C_nH_{2n-2}

$\therefore 12n + 2n - 2 = 54$

$\therefore n = 4$

∴ الصيغة الجزيئية للألكاين : $C_4H_{(2\times4)-2} \rightarrow C_4H_6$

(٢)

$H-C\equiv C-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-H$	....

اختبر نفسك بكتابة الصيغة البنائية لأيزومر المركب

الإيثاين C_2H_2 كمثال للألكاينات

- يعتبر الإيثاين أول مركبات سلسلة الألكاينات.
- الاسم الشائع للإيثاين هو الأسيتيلين.

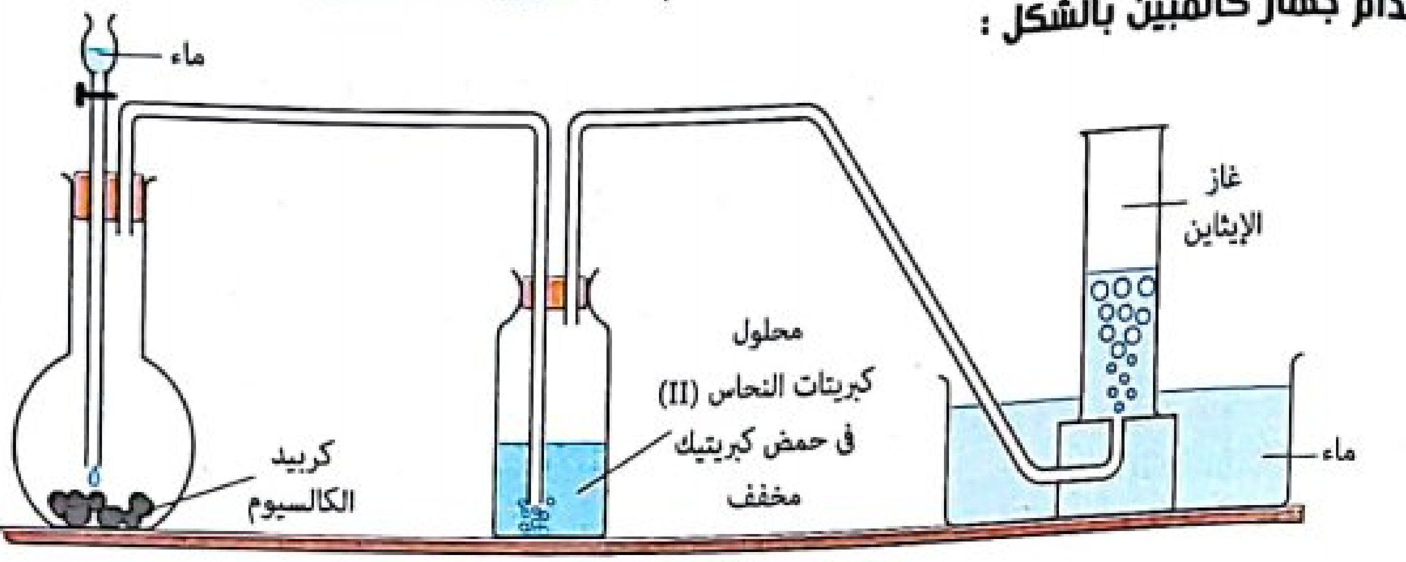
الإيثاين

تحضير غاز الإيثاين



أ تحضير غاز الإيثاين فى المعمل

- يُحضر غاز الإيثاين فى المعمل بتنقيط الماء (قطرة قطرة) على كربيد الكالسيوم باستخدام جهاز كالمبين بالشكل :



جهاز تحضير غاز الإيثاين فى المعمل

$$\underset{\text{كربيد كالسيوم}}{C\equiv C_{(s)}}(Ca) + 2H_2O_{(l)} \longrightarrow \underset{\text{إيثاين}}{H-C\equiv C-H_{(g)}} + Ca(OH)_{2(aq)}$$

- يمرر غاز الإيثاين قبل جمعه على محلول كبريتات النحاس (II) فى حمض الكبريتيك المخفف، لإزالة غازى الفوسفين (PH_3) وكبريتيد الهيدروجين (H_2S) الناتجين من الشوائب الموجودة فى كربيد الكالسيوم.
- يُجمع غاز الإيثاين فوق سطح الماء (بإزاحة الماء لأسفل)، لأن كثافة غاز الإيثاين أقل من كثافة الماء ولا يذوب فيه.

ب تحضير غاز الإيثاين فى الصناعة

- يحضر غاز الإيثاين فى الصناعة بتسخين الغاز الطبيعى المحتوى على نسبة عالية (93%) من غاز الميثان لدرجة حرارة مرتفعة (تصل إلى $1500°C$) ثم التبريد السريع للناتج.

$$\underset{\text{ميثان}}{2CH_{4(g)}} \xrightarrow[\text{تبريد سريع}]{1500°C} \underset{\text{إيثاين}}{C_2H_{2(g)}} + 3H_{2(g)}$$

الخواص الكيميائية للإيثاين

من اهم أنواع التفاعلات الكيميائية التى يشترك فيها غاز الإيثاين :


١ تفاعلات الاحتراق

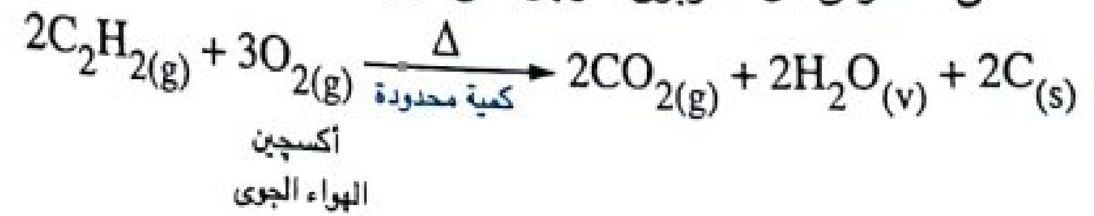

٢ تفاعلات الإضافة

١ تفاعلات الاحتراق

- **تتوقف نواتج احتراق غاز الإيثاين على كمية الأكسجين، كالتالى :**

الاحتراق فى كمية محدودة من الأكسجين (الهواء الجوى)

- يحترق غاز الإيثاين فى الهواء الجوى بلهب مدخن، **لأن** كمية الأكسجين الموجودة فى الهواء محدودة لا تكفى لاحتراق كل الكربون الموجود فى الإيثاين.



$$2C_2H_{2(g)} + \underset{\text{أكسجين الهواء الجوى}}{3O_{2(g)}} \xrightarrow[\text{كمية محدودة}]{\Delta} 2CO_{2(g)} + 2H_2O_{(v)} + 2C_{(s)}$$

يحترق غاز الإيثاين فى الهواء بلهب مدخن

الاحتراق فى وفرة من غاز الأكسجين (الأكسجين النقى)

- يحترق غاز الإيثاين تمامًا فى وفرة من غاز الأكسجين النقى فى تفاعل طارد للحرارة.

$$2C_2H_{2(g)} + \underset{\text{أكسجين نقى}}{5O_{2(g)}} \xrightarrow[\text{كمية وفيرة}]{\Delta} 4CO_{2(g)} + 2H_2O_{(v)} + Heat$$

- يعطى تفاعل الاحتراق التام للإيثاين (الأسيتيلين) لهب تصل درجة حرارته إلى $3000°C$ يُعرف باسم لهب الأكسى أسيتيلين والذى يستخدم فى عمليات قطع ولحام المعادن.

يحترق غاز الإيثاين بالأكسجين النقى لتكوين لهب الأكسى أسيتيلين

للاطلاع فقط

لماذا يستخدم الأسيتيلين فى أغراض اللحام رغم أن حرارة احتراقه أقل من حرارة احتراق كل من الإيثان والإيثين ؟

عند مقارنة عدد مولات الأكسجين اللازمة للتفاعل مع كل مركب منهم وكذلك عدد مولات الماء الناتجة عن عملية الاحتراق.

إيثان $C_2H_{6(g)} + 3.5O_{2(g)} \xrightarrow{\Delta} 2CO_{2(g)} + 3H_2O_{(v)}$ $\quad \Delta H = -1560\ kJ/mol$

إيثين $C_2H_{4(g)} + 3O_{2(g)} \xrightarrow{\Delta} 2CO_{2(g)} + 2H_2O_{(v)}$ $\quad \Delta H = -1387\ kJ/mol$

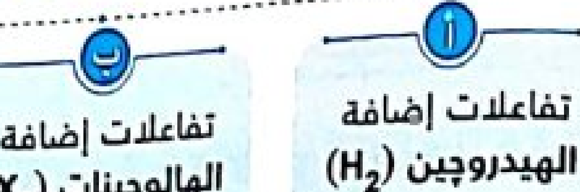
أسيتيلين $C_2H_{2(g)} + 2.5O_{2(g)} \xrightarrow{\Delta} 2CO_{2(g)} + H_2O_{(v)}$ $\quad \Delta H = -1300\ kJ/mol$

- نلاحظ أن كمية الحرارة اللازمة لتنشيط الأكسجين فى بداية التفاعل واللازمة لتبخر الماء الناتج من التفاعل تكون فى حالة الأسيتيلين أقل مما فى حالتى الإيثان والإيثين.

٢ تفاعلات الإضافة

- الإيثاين مركب غير مشبع لذا فهو يتفاعل غالبًا بالإضافة - مثل غاز الإيثين - إلا أن تفاعلات الإضافة للإيثاين تتم على مرحلتين، لأن جزىء الإيثاين يحتوى على رابطتين باى (π) بجانب الرابطة سيجما (σ) فتتحول الرابطة الثلاثية إلى رابطة ثنائية فى المرحلة الأولى، ثم تتحول الرابطة الثنائية إلى رابطة أحادية فى المرحلة الثانية.

تفاعلات الألكاينات بالإضافة



- أ تفاعلات إضافة الهيدروجين (H_2)
- ب تفاعلات إضافة الهالوجينات (X_2)
- ج تفاعلات إضافة هاليدات الهيدروجين (HX)
- د تفاعلات إضافة الماء (HOH) فى وجود عوامل حفازة

أ تفاعلات إضافة الهيدروجين (H_2) إلى الإيثاين (الهدرجة الحفزية)

- تعرف تفاعلات إضافة الهيدروجين إلى الألكاينات فى وجود عوامل حفازة لتكوين الألكانات المقابلة بتفاعلات هدرجة الألكاينات.
- يحتاج كل 1 mol من الألكاين المحتوى على رابطة ثلاثية واحدة إلى 2 mol من جزيئات الهيدروجين لكسر الروابط باى (π) الموجودة فيه لتحويله إلى مركب **مشبع** (الألكان المقابل).

تطبيق تفاعلات **الهدرجة الحفزية** للإيثاين فى وجود **النيكل المجزأ** - كعامل حفاز - **لتكوين الإيثان.**

$$\underset{\text{إيثاين}}{H-C\equiv C-H_{(g)}} + H_{2(g)} \xrightarrow{Ni} \underset{\text{إيثين}}{H_2C=CH_{2(g)}} \xrightarrow[Ni]{+H_2} \underset{\text{إيثان}}{H_3C-CH_{3(g)}}$$

مثال

$HCCCH_2CCCH_3$

ما عدد مولات الهيدروجين اللازمة لتحويل 1 mol من المركب المقابل إلى مركب مشبع ؟

الحل

الصيغة البنائية للمركب : $H-C\equiv C-CH_2-C\equiv C-CH_3$

∵ المول من هذا المركب يحتوى على 4 mol من الرابطة باى (π).

∴ يلزم 4 mol من جزيئات الهيدروجين لتحويل 1 mol من هذا الألكاين إلى مركب مشبع.

ب تفاعلات إضافة الهالوجينات (X_2) إلى الإيثاين (الهلجنة)

- **يتفاعل الإيثاين مع الهالوجينات بشدة**، ويكون التفاعل مصحوبًا بلهب (ضوء) عند التفاعل مع الكلور.
- **يُستفاد من تفاعل هلجنة الألكاينات فى الكشف عن عدم تشبعها**، فعند إمرار غاز الإيثاين فى ماء البروم (البروم المذاب فى رابع كلوريد الكربون) يزول لون ماء البروم الأحمر.

$$H-C\equiv C-H_{(g)} + Br_{2(l)} \xrightarrow{CCl_4} BrCH=CHBr_{(l)} \xrightarrow[CCl_4]{+Br_2} Br-CH(Br)-CH(Br)-Br_{(l)}$$

إيثاين — 1،2- ثنائى بروموإيثين — 1،1،2،2- رباعى بروموإيثان

ملحوظات

* يتفاعل **الميثان** مع **غاز الكلور** فى وجود الأشعة فوق البنفسجية (تفاعل استبدال)، ولا يتفاعل مع ماء البروم.
* يتفاعل كل من **الإيثين** و **الإيثاين** مع **ماء البروم** (بالإضافة) مما يؤدى إلى زوال لون البروم الأحمر فى الحالتين، لذا لا يصلح البروم المذاب فى رابع كلوريد الكربون فى التمييز بين الإيثين و الإيثاين لأن البروم يتفاعل مع كل منهما بالإضافة.

ج تفاعلات إضافة هاليدات الهيدروجين (الأحماض الهالوجينية HX) إلى الإيثاين

- تتفاعل هاليدات الهيدروجين مثل بروميد الهيدروجين **(متفاعل غير متماثل)** مع الإيثاين على خطوتين، كالتالى :

الخطوة الأولى

لا تخضع لقاعدة ماركونيكوف، لأن الإيثاين من الألكاينات **المتماثلة**.

$$H-C\equiv C-H_{(g)} + HBr_{(g)} \longrightarrow H_2C=CHBr_{(g)}$$

إيثاين (ألكاين متماثل) — بروموإيثين (بروميد فاينيل)

الخطوة الثانية

تخضع لقاعدة ماركونيكوف، لأن البروموإيثين مركب **غير متماثل**.

$$H_2C=CHBr_{(g)} + HBr_{(g)} \longrightarrow H-CH_2-CHBr-Br_{(l)}$$

بروموإيثين (ألكين غير متماثل) — 1،1- ثنائى بروموإيثان

- **ويمكن إجمال تفاعلى الخطوتين، كالتالى :**

$$C_2H_{2(g)} + HBr_{(g)} \longrightarrow H_2C=CHBr_{(g)} \xrightarrow{HBr} CH_3-CHBr_{2(l)}$$

إيثاين — بروموإيثين (بروميد فاينيل) — 1،1- ثنائى بروموإيثان

أداء ذاتى

وضح بالمعادلات الرمزية الموزونة كيفية الحصول على مركب 1،1- ثنائى بروموإيثان من الميثان.

....

....

....

....

د تفاعلات إضافة الماء (HOH) إلى الإيثاين (الهيدرة الحفزية)

- يعرف تفاعل الإيثاين مع الماء بالإضافة فى وجود عوامل حفازة (كبريتات زئبق (II) و حمض كبريتيك 40%) عند درجة حرارة 60°C لتكوين الإيثانال (الأسيتالدهيد) **بالهيدرة الحفزية للإيثاين**.

$$H-C\equiv C-H_{(g)} + H_2O_{(l)} \xrightarrow[HgSO_4/60^\circ C]{H_2SO_4(40\%)} [H-C(OH)=C-H] \xrightarrow{\text{إعادة ترتيب}} CH_3-CHO_{(l)}$$

إيثاين — كحول الفاينيل (مركب غير ثابت) — إيثانال (أسيتالدهيد)

للاطلاع فقط

- لماذا يعتبر مركب كحول الفاينيل غير ثابت ويحدث له إعادة ترتيب جزيئى متحولًا إلى الأسيتالدهيد ؟

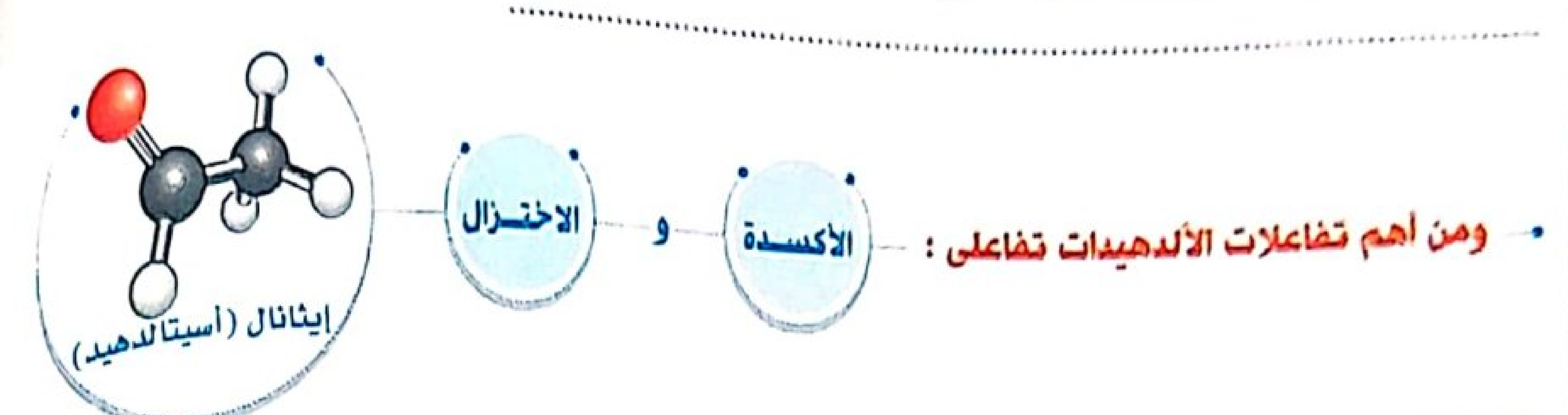
لأن زوجى الإلكترونات الحرة الموجودين على ذرة أكسجين مجموعة (OH−) تتنافر مع إلكترونى الرابطة باى (π) الضعيفة الموجودة بين ذرتى الكربون.

$$H-CH=CH-O-H \xrightarrow{\text{إعادة ترتيب جزيئى}} H-CH_2-CH=O$$

أداء ذاتي

اكتب الصيغة البنائية لأيزومر المركب الناتج من الهيدرة الحفزية للإيثاين.

....



تفاعلات أكسدة الألدهيدات

- **تتأكسد** الألدهيدات **بسهولة بواسطة** العوامل المؤكسدة، **مثل :**
برمنجنات البوتاسيوم المحمضة **مكونة الأحماض الكربوكسيلية المقابلة.**

- **تطبيق** أكسدة الإيثانال إلى حمض الإيثانويك.

$$\underset{\text{إيثانال (أسيتالدهيد)}}{CH_3-CHO_{(l)}} \xrightarrow[\text{acidified } KMnO_4]{[O]} \underset{\text{حمض إيثانويك (حمض أسيتيك)}}{CH_3COOH_{(l)}}$$

تفاعلات اختزال الألدهيدات

- **تختزل** الألدهيدات **بواسطة** العوامل المختزلة **مكونة الكحولات الأولية المقابلة.**

- **تطبيق** اختزال الإيثانال إلى الإيثانول.

$$\underset{\text{إيثانال (أسيتالدهيد)}}{CH_3-CHO_{(l)}} \xrightarrow[\text{reduction}]{H_2} \underset{\text{إيثانول (كحول إيثيلى)}}{CH_3CH_2OH_{(l)}}$$

أداء ذاتي

وضح بالمعادلات الرمزية الموزونة كيف يمكنك الحصول على حمض الأسيتيك من كربيد الكالسيوم.

....

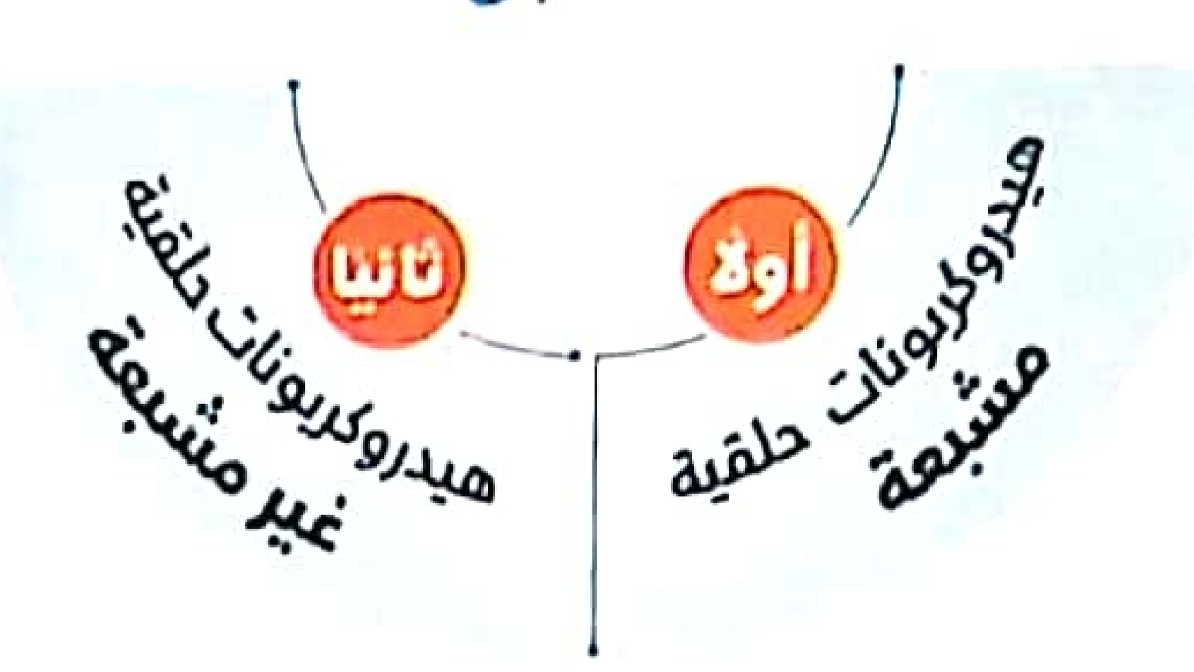
....

....

....

....

الهيدروكربونات الحلقية



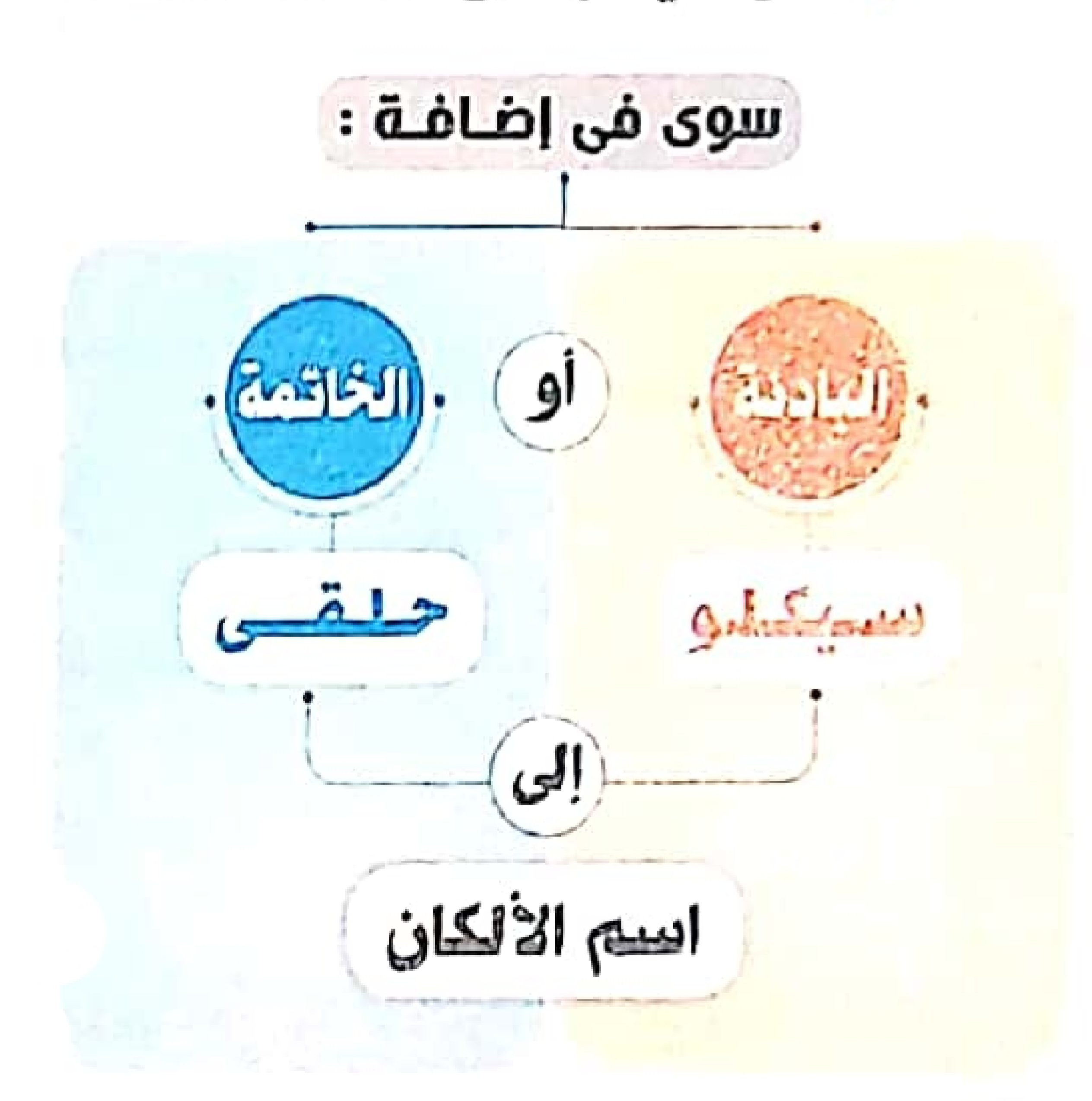
أولاً الهيدروكربونات الحلقية المشبعة

- تُعرف الهيدروكربونات المشبعة التى تحتوى جزيئاتها على ثلاث ذرات كربون على الأقل وتوجد فى شكل حلقى باسم **الألكانات الحلقية** وصيغتها العامة C_nH_{2n}
- **لا تصلح** الصيغة الجزيئية **فى التفرقة بين** الألكانات الحلقية **و** الألكينات الأليفاتية المقابلة لها،
  ← لأن لهما نفس الصيغة العامة C_nH_{2n}

مع مراعاة أن :

قيمة n فى الألكانات الحلقية لا تقل عن 3 فى حين لا تقل فى الألكينات الأليفاتية عن 2

- **لا تختلف** تسمية الأيوباك للألكانات **الحلقية** عن مثيلاتها من الألكانات **ذات السلسلة المستقيمة.**



◂ وفيما يلى عرض للأفراد الأربعة الأولى من سلسلة الألكانات الحلقية :

المركب الحلقى	بروبان حلقى (سيكلوبروبان)	بيوتان حلقى (سيكلوبيوتان)	بنتان حلقى (سيكلوبنتان)	هكسان حلقى (سيكلوهكسان)
النموذج الجزيئى				
الصيغة الجزيئية	C_3H_6	C_4H_8	C_5H_{10}	C_6H_{12}
الصيغة البنائية				
مقدار الزاوية بين روابط الكربون وبعضها (الزاوية الداخلية)	60°	90°	تقترب من 109.5°	تقترب من 109.5°
	مقدار الزاوية بين روابط الكربون فى الألكانات غير الحلقية 109.5°			
الثبات النسبى	بروبان حلقى <	بيوتان حلقى <	بنتان حلقى <	هكسان حلقى
النشاط الكيميائى	«نشط جدًا»	«نشط»	«مستقر»	«أكثر استقرارًا»

◂ تختلف الخواص الكيميائية للألكانات الحلقية تبعًا لمقدار الزاوية الداخلية بين روابط الكربون وبعضها.

الخواص الكيميائية للألكانات الحلقية

تعتمد الخواص الكيميائية للألكانات الحلقية - إلى حد كبير - على مقدار الزاوية الداخلية فكلما قل مقدار الزاوية بين روابط الكربون، كلما كان التداخل بين الأوربيتالات الذرية والارتباط بين ذرات الكربون ضعيفًا فيزداد النشاط الكيميائى، والعكس صحيح.

كما يتضح من التطبيقات التالية :

① **البروبان الحلقى والبيوتان الحلقى يتميزان بالنشاط الكيميائى**

لصغر مقدار الزاوية الداخلية فى كل منهما (فى البروبان الحلقى 60°، وفى البيوتان الحلقى 90°)

② **البروبان الحلقى يكون مع الهواء خليط شديد الاحتراق**

لصغر مقدار الزاوية الداخلية فيه 60°

وهو ما يؤدى إلى: ضعف التداخل بين الأوربيتالات وبالتالى ضعف الروابط بين ذرات الكربون مما يسهل كسرها

③ **البروبان الحلقى نشط للغاية مقارنةً بالبروبان العادى**

لأن مقدار الزاوية الداخلية فى البروبان الحلقى يساوى 60°، بينما مقدار الزاوية بين روابط الكربون فى البروبان العادى يساوى 109.5° مما يؤدى إلى تداخل ضعيف

④ **البروبان الحلقى أقل ثباتًا نسبيًا من الهكسان الحلقى**

لأن مقدار الزاوية الداخلية فى البروبان الحلقى 60° أقل مما فى الهكسان الحلقى 120°

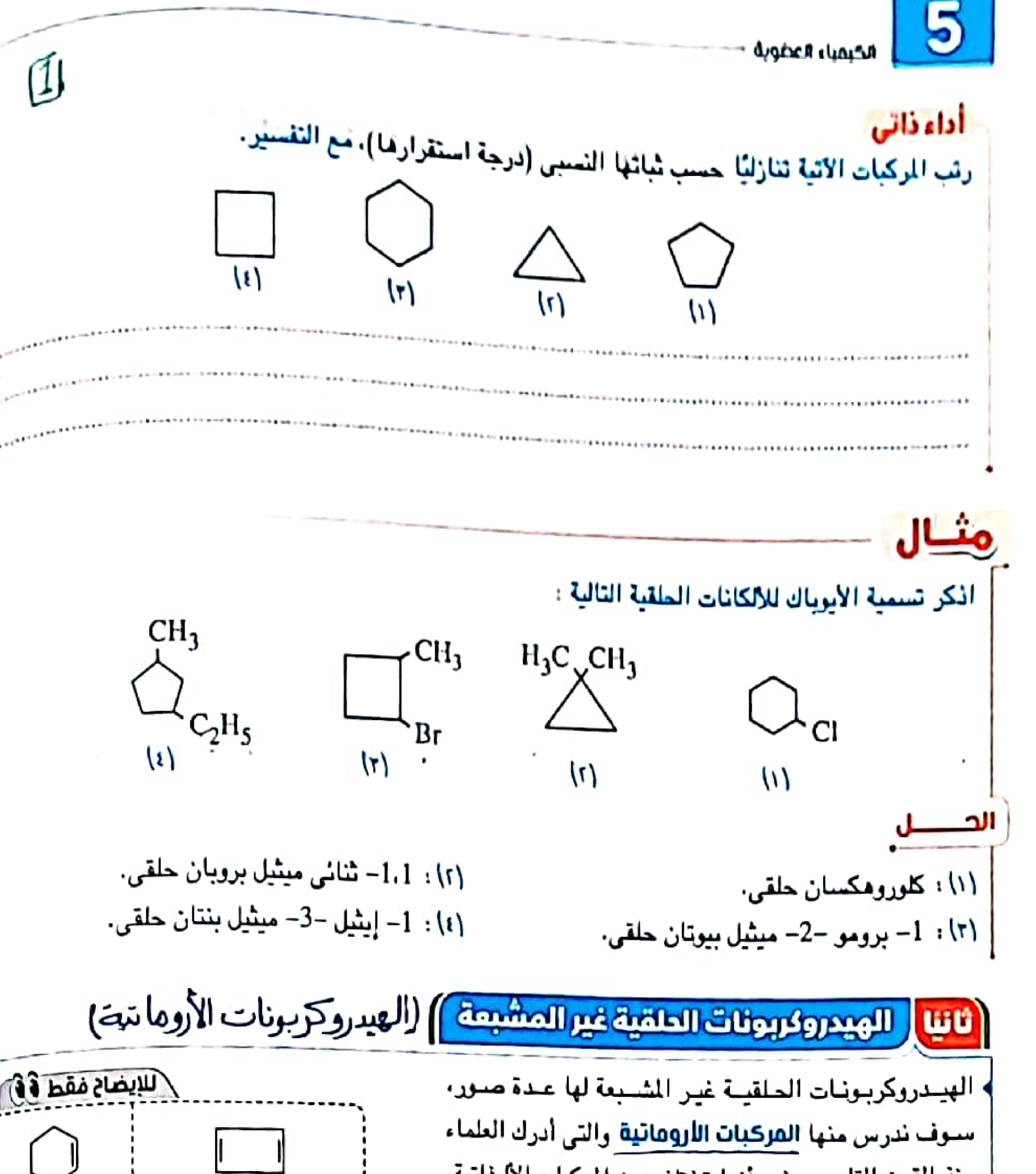
وكلما قلت: الزاوية بين روابط الكربون كلما كان التداخل بين الأوربيتالات الذرية (الارتباط بين ذرات الكربون) ضعيفًا مما يسهل كسرها

⑤ **الهكسان الحلقى والبنتان الحلقى يتميزان بثبات واستقرار**

◂ استقرار الهكسان والبنتان مستقيمى السلسلة

لأن مقدار الزاوية الداخلية فى كل منهما يقترب من 109.5°

وبالتالى يكون: التداخل بين الأوربيتالات الذرية قويًا مكونًا روابط سيجما (σ) القوية صعبة الكسر



أداء ذاتي

رتب المركبات الآتية تنازليًا حسب ثباتها النسبى (درجة استقرارها)، مع التفسير.

(١) (٢) (٣) (٤)

مثال

اذكر تسمية الأيوباك للألكانات الحلقية التالية :

(١) Cl (٢) H_3C CH_3 (٣) CH_3 Br (٤) CH_3 C_2H_5

الحل

(١) : كلوروهكسان حلقى.

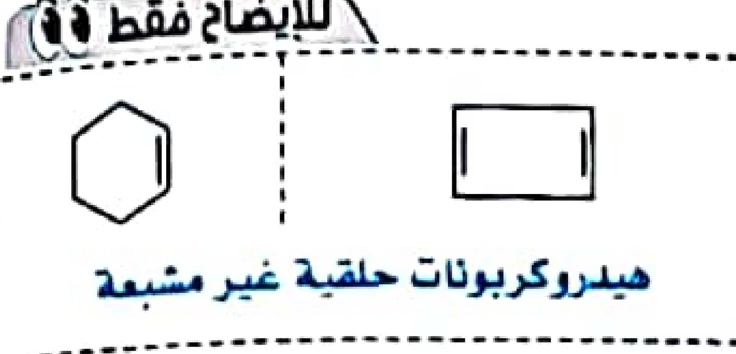
(٢) : 1،1- ثنائى ميثيل بروبان حلقى.

(٣) : 1- برومو -2- ميثيل بيوتان حلقى.

(٤) : 1- إيثيل -3- ميثيل بنتان حلقى.

ثانيًا الهيدروكربونات الحلقية غير المشبعة (الهيدروكربونات الأروماتية)

- الهيدروكربونات الحلقية غير المشبعة لها عدة صور، سوف ندرس منها **المركبات الأروماتية** والتى أدرك العلماء منذ القرن التاسع عشر أنها تختلف عن المركبات الأليفاتية، **وفيما يلى مقارنة بسيطة بينهما :**



	المركبات الأليفاتية	المركبات الأروماتية
التعريف	تُشتق من **الأحماض الدهنية**، لذا سميت بالمركبات الأليفاتية (الدهنية).	تُشتق من بعض الراتنجات وبعض المنتجات الطبيعية ولها روائح عطرية مميزة، لذا سُميت بالمركبات الأروماتية (العطرية).
نسبة الهيدروجين	تتميز مركباتها باحتوائها على نسبة من الهيدروجين (عالية) أكبر مما فى المركبات الأروماتية.	تتميز مركباتها باحتوائها على نسبة من الهيدروجين أقل مما فى المركبات الأليفاتية.
أول أفرادها	الميثان هو الفرد الأول فى سلسلة المركبات الأليفاتية.	البنزين العطرى هو الفرد الأول فى سلسلة المركبات الأروماتية.

- **تواجد المركبات الأروماتية على هيئة :**

	حلقة بنزين واحدة	حلقتى بنزين	أكثر من حلقتى بنزين
الصيغة البنائية	بنزين C_6H_6	نفثالين $C_{10}H_8$	أنثراسين $C_{14}H_{10}$
روابط باى	3	5	7

- **لاحظ أن** يطلق العامة على الجازولين (وقود السيارات) اسم بنزين وهو يختلف تمامًا عن البنزين العطرى.

الجازولين — البنزين العطرى

ملحوظة

يُعبر عن الصيغة البنائية للبنزين العطرى بإحدى الصيغتين التاليتين : أو

- ذرتى الكربون المتصلتين بالضلع المشترك فى النفثالين غير متصلتين بالهيدروجين.

مجموعة (شق الأريل (-Ar))

هى الشق الناتج عن نزع ذرة هيدروجين من المركب الأروماتى، ويرمز له بالرمز (-Ar).

تطبيق شق الفينيل Phenyl (-Ph).

C_6H_6 (بنزين عطرى) $\xrightarrow{-H}$ C_6H_5- (شق الفينيل)

تذكر أن

مجموعة الفينيل Phenyl (C_6H_5-) تختلف عن مجموعة الفاينيل Vinyl ($H_2C=CH-$)

للاطلاع فقط

- أُشتقت كلمة فينيل Phenyl من اللفظ Phene المستخدم للتعبير عن البنزين فى الماضى.
- شق البنزيل (Benzyl) ينتج عن نزع ذرة هيدروجين من مجموعة ميثيل مركب الطولوين.

$C_6H_5CH_3$ (طولوين) $\xrightarrow{-H}$ $C_6H_5CH_2-$ (م. بنزيل)

قارن بين النفثالين و ثنائى الفينيل «من حيث : الصيغة البنائية – الصيغة الجزيئية».

وجه المقارنة	النفثالين	ثنائى الفينيل
الصيغة البنائية		
الصيغة الجزيئية	$C_{10}H_8$	$C_{12}H_{10}$

أداء ذاتى

رتب المركبات الآتية تنازليًا حسب ثباتها النسبى (درجة استقرارها)، مع التفسير.

(١) (٢) (٣) (٤)

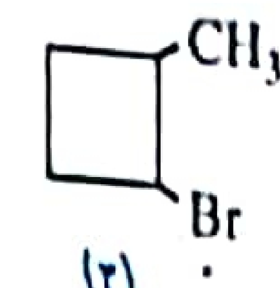
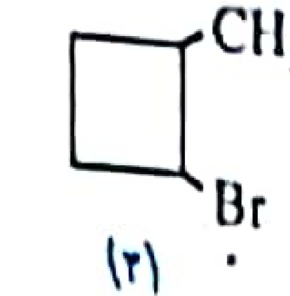
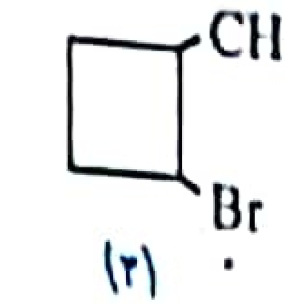
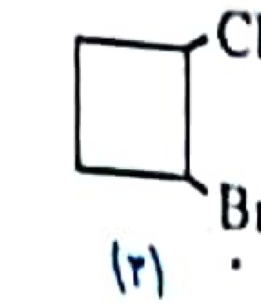
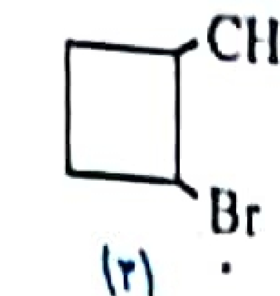
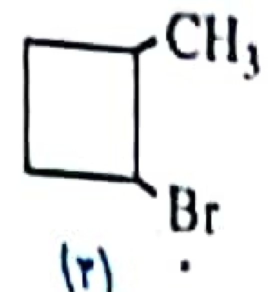
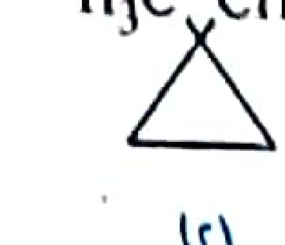
....

....

....

مثال

اذكر تسمية الأيوباك للألكانات الحلقية التالية :

(١) Cl (٢) H_3C CH_3 (٣) CH_3 Br (٤) CH_3 C_2H_5

الحل

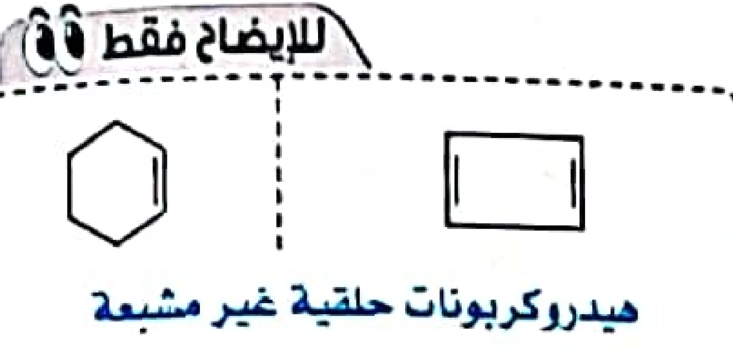
(١): كلوروهكسان حلقى. (٢): 1،1– ثنائى ميثيل بروبان حلقى.

(٣): 1– برومو –2– ميثيل بيوتان حلقى. (٤): 1– إيثيل –3– ميثيل بنتان حلقى.

ثانيًا الهيدروكربونات الحلقية غير المشبعة (الهيدروكربونات الأروماتية)

الهيدروكربونات الحلقية غير المشبعة لها عدة صور، سوف ندرس منها **المركبات الأروماتية** والتى أدرك العلماء منذ القرن التاسع عشر أنها تختلف عن المركبات الأليفاتية، **وفيما يلى مقارنة بسيطة بينهما :**

للإيضاح فقط



هيدروكربونات حلقية غير مشبعة

المركبات الأليفاتية	المركبات الأروماتية
تُشتق من الأحماض الدهنية، لذا سميت بالمركبات الأليفاتية (الدهنية).	تُشتق من بعض الراتنجات وبعض المنتجات الطبيعية ولها روائح عطرية مميزة، لذا سُميت بالمركبات الأروماتية (العطرية).
تتميز مركباتها باحتوائها على نسبة من الهيدروجين أكبر مما فى المركبات الأروماتية.	تتميز مركباتها باحتوائها على نسبة من الهيدروجين أقل مما فى المركبات الأليفاتية.
الميثان هو الفرد الأول فى سلسلة المركبات الأليفاتية.	البنزين العطرى هو الفرد الأول فى سلسلة المركبات الأروماتية.

تتواجد المركبات الأروماتية على هيئة :

حلقة بنزين واحدة	حلقتى بنزين	أكثر من حلقتى بنزين
بنزين C_6H_6	نفثالين $C_{10}H_8$	أنثراسين $C_{14}H_{10}$

يُطلق العامة على الجازولين (وقود السيارات) اسم بنزين وهو يختلف تمامًا عن البنزين العطرى.

الجازولين — البنزين العطرى

ملحوظة

يُعبر عن الصيغة البنائية للبنزين العطرى بإحدى الصيغتين التاليتين : ⬡ أو ⌬

مجموعة (شق الأريل) (Ar-)

هى الشق الناتج عن نزع ذرة هيدروجين من المركب الأروماتى، ويرمز له بالرمز (Ar-).

تطبيق شق الفينيل Phenyl (Ph-).

C_6H_6 (بنزين عطرى) $\xrightarrow{-H}$ C_6H_5- (شق الفينيل)

تذكر أن

مجموعة الفينيل Phenyl (C_6H_5-) تختلف عن مجموعة الفاينيل Vinyl ($H_2C=CH-$)

للاطلاع فقط

* أُشتقت كلمة فينيل Phenyl من اللفظ Phene المستخدم للتعبير عن البنزين فى الماضى.
* شق البنزيل (Benzyl) ينتج عن نزع ذرة هيدروجين من مجموعة ميثيل مركب الطولوين.

$C_6H_5CH_3$ (طولوين) $\xrightarrow{-H}$ $C_6H_5CH_2-$ (م. بنزيل)

قارن بين النفثالين و ثنائى الفينيل من حيث : الصيغة البنائية – الصيغة الجزيئية.

وجه المقارنة	النفثالين	ثنائى الفينيل
الصيغة البنائية	(حلقتان مندمجتان)	(حلقتان متصلتان)
الصيغة الجزيئية	$C_{10}H_8$	$C_{12}H_{10}$

تسمية مشتقات البنزين أحادية الاستبدال

تسمى مشتقات البنزين الهالوجينية أحادية الاستبدال حسب :

- نظام الأيوباك على وزن **هالوبنزين**.
- التسمية الشائعة على وزن **هاليد الفينيل**.

تطبيق

المركب	C_6H_5-F	C_6H_5-Cl	C_6H_5-Br	C_6H_5-I
تسمية الأيوباك (هالوبنزين)	فلوروبنزين	كلوروبنزين	بروموبنزين	يودوبنزين
التسمية الشائعة (هاليد الفينيل)	فلوريد الفينيل	كلوريد الفينيل	بروميد الفينيل	يوديد الفينيل

وإذا تم الاستبدال **ببعض المجموعات الذرية**، فإنه يذكر اسم المجموعة الذرية المستبدلة متبوعة بكلمة بنزين.

تطبيق

المركب	$C_6H_5-NO_2$	$C_6H_5-CH_2CH_3$	$C_6H_5-CH_2CH_2CH_3$
تسمية الأيوباك	نيتروبنزين	إيثيل بنزين	بروبيل بنزين

إذا كانت حلقة البنزين متصلة بمجموعة ليس لها اسم بسيط، فإنه يتم التعامل مع حلقة البنزين باعتبارها **المجموعة المستبدلة** (التفرع) فتأخذ اسم **فينيل**.

تطبيق

المركب	$H_3C-CH(C_6H_5)-CH_3$	$C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$
تسمية الأيوباك	2- فينيل بروبان	2،1- ثنائي فينيل إيثين

إذا تم استبدال إحدى ذرات هيدروجين حلقة البنزين ببعض المجموعات الفعالة، فإن اسم المركب الناتج يُنسب إلى البنزين تبعًا لتسمية الأيوباك أو يكون له **اسمًا جديدًا شائعًا**. بعض الأسماء الشائعة مُعترف بها **كتسمية أيوباك**.

تطبيق

المجموعة الفعالة (المستبدلة)	مجموعة الهيدروكسيل ($-OH$)	مجموعة الميثيل (CH_3-)	مجموعة الكربوكسيل ($-COOH$)
المركب	C_6H_5-OH	$C_6H_5-CH_3$	C_6H_5-COOH
تسمية الأيوباك	• هيدروكسي بنزين. • فينول.	• ميثيل بنزين. • طولوين.	• حمض كربوكسي بنزين. • حمض بنزويك.
تسميات أخرى	حمض الكربوليك	فينيل ميثان	حمض فينيل كربوكسيليك

تسمية مشتقات البنزين ثنائية الاستبدال حسب نظام الأيوباك

عند استبدال ذرتي هيدروجين في الحلقة بذرتين أو مجموعتين متشابهتين أو مختلفتين.

تتم التسمية بنفس طريقة تسمية الهيدروكربونات الأليفاتية والتي يتم فيها **مراعاة** ترقيم المستبدلات بالشكل الذي يعطى أقل مجموع ممكن لأرقام التفرعات وكذلك الترتيب الأبجدي لها.

تطبيق

المركب	$C_6H_4(Cl)(Br)$ (Cl و Br في الموضعين 1 و 3)	$C_6H_4(Br)_2$ (Br و Br في الموضعين 1 و 3)
تسمية الأيوباك	1- كلورو -3- بروموبنزين ✗ 1- برومو -3- كلوروبنزين ✓	5،1- ثنائي برومو بنزين ✗ 3،1- ثنائي برومو بنزين ✓

في حالة استبدال ذرة هيدروجين في مركبات الفينول ، الطولوين ، حمض البنزويك ترقم المجموعة الأساسية في هذه المركبات بالرقم **1** وترقم المجموعات الأخرى حسب موقعها بالنسبة للمجموعة الأساسية.

تطبيق

المركب	$C_6H_4(OH)(NO_2)$ (OH في 1 و NO_2 في 2)	$C_6H_4(CH_3)(Br)$ (CH_3 في 1 و Br في 4)	$C_6H_3(COOH)(NO_2)_2$ (COOH في 1 و NO_2 في 2 و 4)
تسمية الأيوباك	• 1- هيدروكسي -2- نيتروبنزين. • 2- نيتروفينول.	• 1- برومو -4- ميثيل بنزين. • 4- بروموطولوين.	• 1- كربوكسي -4،2- ثنائي نيتروبنزين. • 4،2- ثنائي نيترو حمض البنزويك.

تسمية مشتقات البنزين ثنائية الاستبدال حسب الطريقة الشائعة

- وجود ذرتين أو مجموعتين بديلتين على حلقة البنزين، يتبعه احتمال وجود ثلاث أيزومرات موضعية.
- يمكن تمييزها باستخدام المقاطع الموضحة بالجدول التالى :

المقطع	ترقيم موضعى الإحلال	الرمز	موضعى الإحلال على حلقة البنزين
أرثو Ortho	2،1 «ذرتى كربون متجاورتين»	O-	X ، X أرثو
ميتا Meta	3،1	M-	X ميتا ، X ميتا
بارا Para	4،1 «ذرتى كربون متقابلتين»	P-	X بارا

تطبيق ① أيزومرات ثنائى كلوروبنزين.

الأيزومر	Cl ، Cl	Cl ، Cl	Cl ، Cl
تسمية الأيوباك	2،1- ثنائى كلوروبنزين	3،1- ثنائى كلوروبنزين	4،1- ثنائى كلوروبنزين
التسمية الشائعة	أرثو - ثنائى كلوروبنزين	ميتا - ثنائى كلوروبنزين	بارا - ثنائى كلوروبنزين

تطبيق ② أيزومرات بروموطولوين.

الأيزومر	CH_3 ، Br	CH_3 ، Br	CH_3 ، Br
تسمية الأيوباك	• 1- برومو -2- ميثيل بنزين. • 2- بروموطولوين.	• 1- برومو -3- ميثيل بنزين. • 3- بروموطولوين.	• 1- برومو -4- ميثيل بنزين. • 4- بروموطولوين.
التسمية الشائعة	أرثو - بروموطولوين	ميتا - بروموطولوين	بارا - بروموطولوين

للاطلاع فقط

عند استبدال ذرتى هيدروجين فى حلقة بنزين بمجموعتى ميثيل لا يُنسب اسم المركب - حسب نظام الأيوباك - إلى الطولوين، بل يصبح له اسم جديد هو زيلين Xylene

تطبيق ① أيزومرات الزيلين.

الأيزومر	CH_3 ، CH_3	CH_3 ، CH_3	CH_3 ، CH_3
تسمية الأيوباك	• 1، 2- ثنائى ميثيل بنزين. • 1، 2- زيلين.	• 1، 3- ثنائى ميثيل بنزين. • 1، 3- زيلين.	• 1، 4- ثنائى ميثيل بنزين. • 1، 4- زيلين.
التسمية الشائعة	أرثو - زيلين	ميتا - زيلين	بارا - زيلين

عند استبدال ذرتى هيدروجين فى حلقة بنزين بمجموعة هيدروكسيل و مجموعة ميثيل يُنسب اسم المركب - حسب نظام الأيوباك - إلى الفينول وليس إلى الطولوين، ويصبح له اسم جديد هو كريزول Cresol

تطبيق ② أيزومرات الكريزول.

الأيزومر	OH ، CH_3	OH ، CH_3	OH ، CH_3
تسمية الأيوباك	• 2- ميثيل فينول. • 2،1- كريزول.	• 3- ميثيل فينول. • 3،1- كريزول.	• 4- ميثيل فينول. • 3،1- كريزول.
التسمية الشائعة	أرثو - كريزول	ميتا - كريزول	بارا - كريزول

تسمية مشتقات البنزين عديدة الاستبدال حسب نظام الأيوباك

- ترقم ذرات كربون الحلقة التى تم فيها الاستبدال مرورًا بالاتجاه الذى يؤدى إلى أقل مجموع ممكن لأرقام التفرعات.
- ترتب المجموعات أبجديًا حسب أسمائها اللاتينية (الإنجليزية مجازًا) بغض النظر عن ترقيم مواقعها.

تطبيق

المركب	Cl ، Cl ، Br	H_3C ، CH_3 ، CH_3	Br ، CH_3 ، NO_2
تسمية الأيوباك	برومو -2،1- ثنائى كلوروبنزين	1، 3، 5- ثلاثى ميثيل بنزين	4- برومو -2- ميثيل -1- نيتروبنزين

الصيغة البنائية للبنزين العطرى

- استغرق التعرف على الصيغة البنائية للبنزين كثيرًا من الجدل بين علماء الكيمياء لسنوات عديدة،

لأن البنزين :

- يتفاعل بالإحلال وأيضًا بالإضافة (وإن كان يتم بصعوبة).
- طول الرابطة بين ذرات الكربون فيه وسط بين طول الرابطة الأحادية وطول الرابطة المزدوجة ... وغيرهما من الخواص المحيرة.

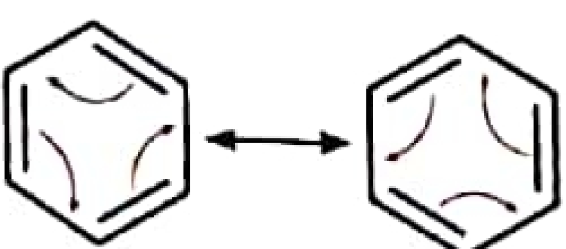
Kekule

للإيضاح فقط

- طول الرابطة $(C \cdots C)$ تساوى 139 Å فى البنزين العطرى.
- طول الرابطة $(C = C)$ تساوى 132 Å
- طول الرابطة $(C - C)$ تساوى 154 Å

- اقترح العالم الألمانى كيكولى فى عام 1865 تمثيل البنزين بإحدى الصيغتين التاليتين :

صيغة كيكولى



تتبادل الروابط الأحادية والمزدوجة فى جزىء البنزين (ظاهرة الرنين)

الصيغة المختزلة

الشكل السداسى لحلقة البنزين

ويتضح من صيغتى كيكولى للبنزين أن :

1. جزىء البنزين عبارة عن حلقة مكونة من 6 ذرات كربون.
2. ترتبط ذرات الكربون الستة ببعضها عن طريق 3 روابط أحادية بالتبادل مع 3 روابط مزدوجة.
3. الروابط الستة بين ذرات الكربون متماثلة الطول.
4. ترتبط كل ذرة كربون بذرة هيدروجين.
5. تدل الحلقة داخل الشكل السداسى على عدم تمركز الإلكترونات الستة عند ذرات كربون معينة.

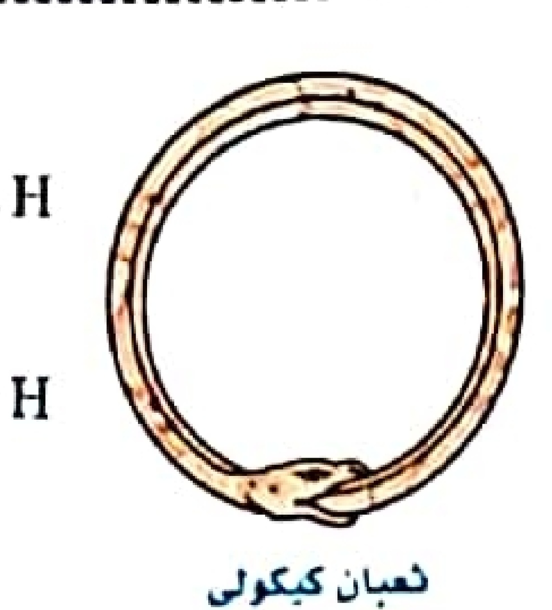
للإيضاح فقط

- خواص البنزين غير العادية مقارنةً بالألكينات :
  - لا يتأكسد بواسطة برمنجنات البوتاسيوم.
  - يتفاعل غالبًا بالاستبدال وبصعوبة بالإضافة.
  - لا يتفاعل بالإضافة مع ماء البروم أو هاليدات الهيدروجين.
  - أكثر ثباتًا (أقل نشاطًا) من الألكينات.
- وترجع هذه الخواص إلى ثبات حلقة البنزين الأروماتية وفى حال تفاعله يتكون مركبات أقل ثباتًا من البنزين وهو ما يجعل التفاعل غير قابل للحدوث (صعب الحدوث).

للاطلاع فقط

قصة اكتشاف كيكولى لصيغة البنزين

كان كيكولى مشغول الذهن بمشكلة تحديد شكل جزىء البنزين وفى إحدى غفواته شاهد حلمًا يظهر فيه ثعبانًا يمسك ذيله بفمه وهو يتراقص، وهو ما أوحى إليه بالشكل الحلقى لجزىء البنزين.



ثعبان كيكولى

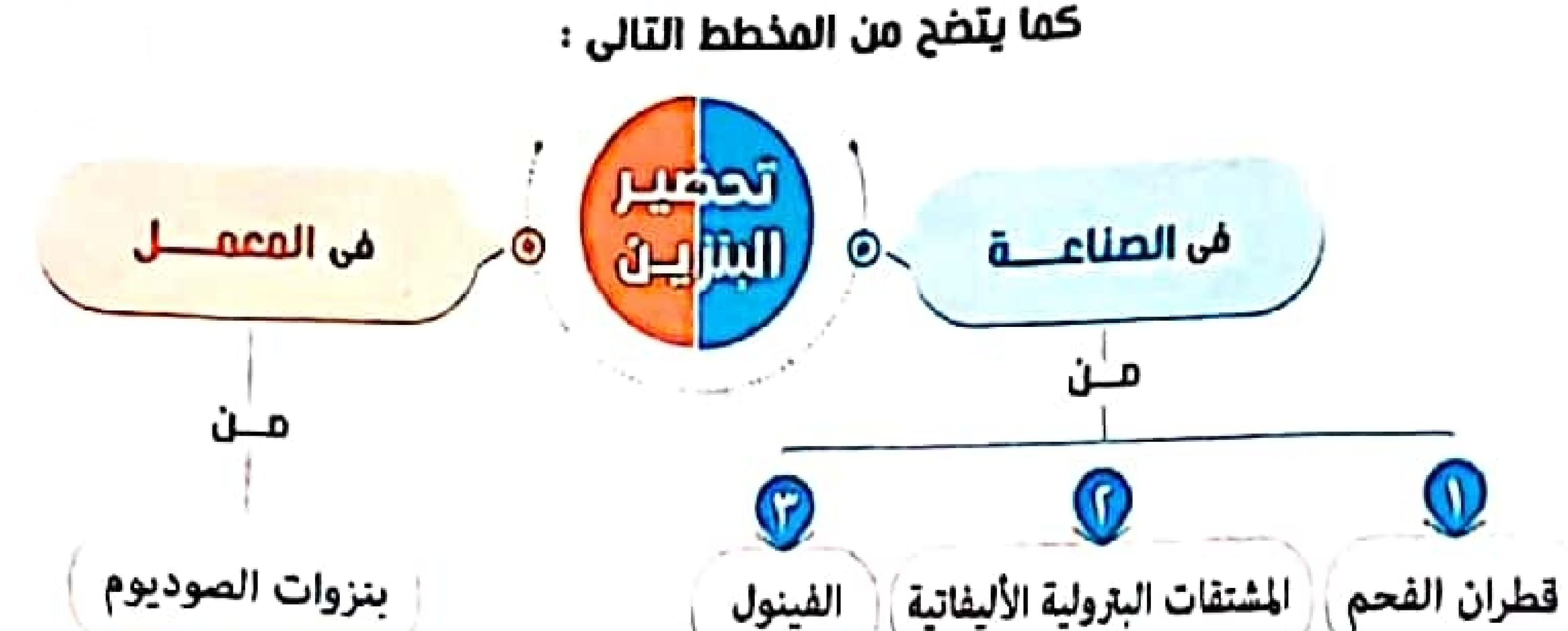
(H, C, C, C, C, C, C, H, H, H, H, H — صيغة حلقة البنزين)

«اجتهد بصدق وسوف يتحقق حلمك».

تحضير البنزين

تختلف طرق تحضير البنزين فى الصناعة عنها فى المعمل،

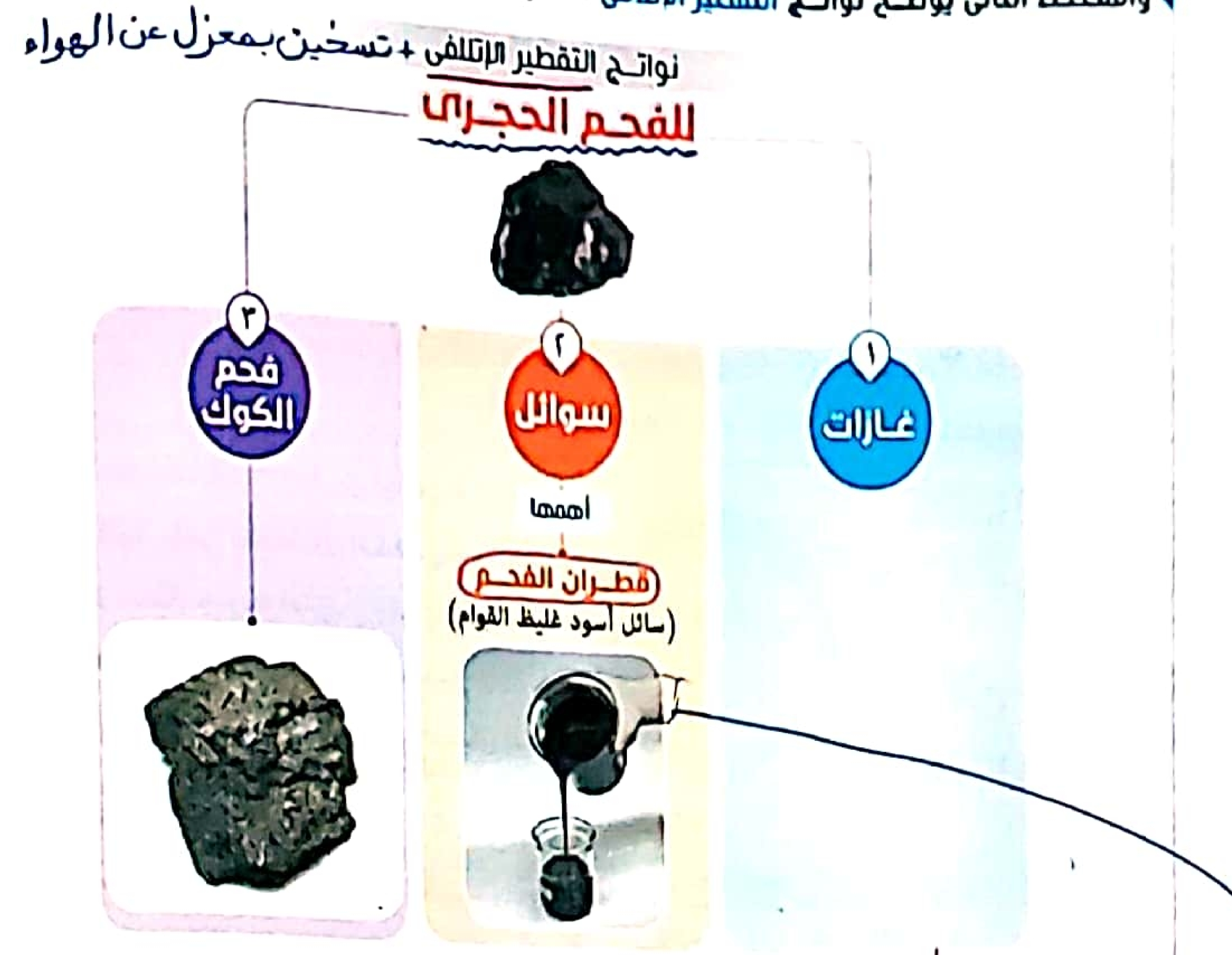
كما يتضح من المخطط التالى :



١ تحضير البنزين فى الصناعة من قطران الفحم

◂ يعرف تسخين الفحم الحجرى بمعزل عن الهواء لتحليله إلى غازات وسوائل وفحم كوك بالتقطير الإتلافى للفحم الحجرى.

◂ والمخطط التالى يوضح نواتج التقطير الإتلافى للفحم الحجرى.



◂ عند إجراء عملية تقطير تجزيئى لقطران الفحم عند :

درجة حرارة ($80^\circ : 82^\circ C$) نحصل على البنزين، وعند درجات حرارة أخرى نحصل على مركبات عضوية أخرى لها أهمية اقتصادية كبرى،

مثل : الفينول.

للإيضاح فقط

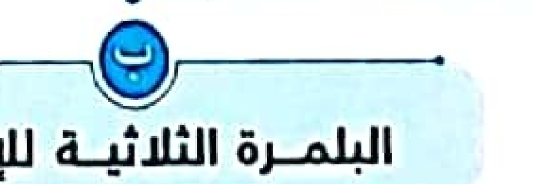
◂ **التقطير التجزيئى** : عملية فصل عدة سوائل ممتزجة معًا اعتمادًا على اختلاف درجة غليانها.

الفحم الحجرى ← تقطير إتلافى ← قطران الفحم ← تقطير تجزيئى $80^\circ : 82^\circ C$ ← البنزين

٢ تحضير البنزين فى الصناعة من المشتقات البترولية الأليفاتية

◂ يزداد الطلب على البنزين العطرى بتقدم الصناعات الكيميائية، **لأنه** يستخدم كمادة أولية فى العديد من الصناعات الكيميائية.

يمكن الحصول على البنزين العطرى من المركبات الأليفاتية بإحدى طريقتين، هما :



أ إعادة التشكيل المحفز للهكسان العادى

ب البلمرة الثلاثية للإيثاين

أ تحضير البنزين من الهكسان العادى بطريقة إعادة التشكيل المحفز

◂ تستخدم طريقة إعادة التشكيل المحفز فى تحويل المشتقات البترولية الأليفاتية التى تحتوى على سلاسل كربونية مستقيمة من 6 : 8 ذرات كربون إلى مركبات تحتوى على حلقة بنزين، كما يتضح من التطبيقين التاليين :

تطبيق ١ تحويل الهكسان العادى إلى بنزين عطرى.

◂ عند إمرار الهكسان العادى على بلاتين - كعامل حفاز - فى درجة حرارة مرتفعة، يتكون البنزين العطرى.

$$CH_3-(CH_2)_4-CH_{3(l)} \xrightarrow[Pt]{\Delta} C_6H_{6(v)} + 4H_{2(g)}$$

هكسان عادى — بنزين

الهكسان العادى

$$H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_{3(l)} \xrightarrow[Pt]{حرارة} C_6H_{6(l)} + 4H_{2(g)}$$

تطبيق ٢ تحويل الهبتان العادى إلى طولوين.

$$C_7H_{16(l)} \xrightarrow[Pt]{\Delta} C_6H_5CH_{3(l)} + 4H_{2(g)}$$

هبتان عادى — طولوين

الهبتان العادى

$$H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_{3(l)} \xrightarrow[Pt]{حرارة} C_6H_5CH_{3(l)} + 4H_{2(g)}$$

الهبتان العادى — الطولوين

لاحظ أن عند إعادة تشكيل محفزة للألكان العادى نحصل على إيثين بنزين

ب تحضير البنزين من الإيثاين بطريقة البلمرة الثلاثية

◂ عند إمرار غاز الإيثاين (الأسيتيلين) فى أنبوبة من النيكل مسخنة لدرجة الاحمرار، **تحدث عملية بلمرة** لكل 3 جزيئات **مكونة** جزىء واحد من **البنزين**.

$$3C_2H_{2(g)} \xrightarrow[Ni\ tube]{red\ hot} C_6H_{6(v)}$$

إيثاين — بنزين

(الإيثاين) الأسيتيلين — البنزين العطرى

؟ وضح بالمعادلات الرمزية كيفية الحصول على أبسط مركب أروماتى من أبسط مركب أليفاتى.

C_6H_6 — CH_4

$$2CH_4 \xrightarrow[تبريد\ سريع]{1500^\circ} C_2H_2 + 3H_2$$

إيثاين

$$3C_2H_2 \xrightarrow[Ni\ tube]{Red\ hot} C_6H_6$$

٣ تحضير البنزين فى الصناعة من الفينول

◂ عند إمرار بخار الفينول على مسحوق الزنك الساخن، يُختزل الفينول إلى بنزين عطرى.

$$C_6H_5OH_{(v)} + Zn_{(s)} \xrightarrow[\text{Reduction}]{\Delta} C_6H_{6(v)} + ZnO_{(s)}$$

فينول — بنزين

تحضير البنزين فى المعمل

◂ يُحضر البنزين نقيًا فى المعمل من التقطير الجاف لبنزوات الصوديوم مع الجير الصودى.

$$C_6H_5COONa_{(s)} + NaOH_{(s)} \xrightarrow[\Delta]{CaO} C_6H_{6(v)} + Na_2CO_{3(s)}$$

بنزوات صوديوم — بنزين

الخواص الفيزيائية للبنزين

- سائل شفاف (عديم اللون) ذو رائحة عطرية مميزة.
- درجة غليانه $80°C$
- لا يمتزج بالماء (شحيح الذوبان فى الماء) ولكنه يمتزج مع معظم المذيبات العضوية.

الخواص الكيميائية للبنزين

◂ يشتعل البنزين عند حرقه فى الهواء مكونًا دخان أسود، لاحتوائه على نسبة كبيرة من الكربون.

تفاعلات البنزين

١ تفاعلات الإضافة «تحت ظروف خاصة»

٢ تفاعلات الإحلال

١ تفاعلات البنزين بالإضافة

◂ بالرغم من احتواء البنزين على روابط مزدوجة إلا أن تفاعلاته بالإضافة تكون صعبة ولا تحدث إلا تحت ظروف خاصة (مقارنةً بالألكينات التى تحتوى على روابط مزدوجة)، لعدم تمركز الإلكترونات الستة لحلقة البنزين عند ذرات كربون معينة.

من تفاعلات البنزين بالإضافة

أ تفاعل الهدرجة

ب تفاعل الهلجنة



أ تفاعل هدرجة البنزين

◂ يتفاعل البنزين مع الهيدروجين بالضغط والحرارة فى وجود عامل حفاز لينتج الهكسان الحلقى.

$$C_6H_{6(l)} + 3H_{2(g)} \xrightarrow[\text{cat.}]{\Delta / P} C_6H_{12(l)}$$

بنزين — هكسان حلقى

للإيضاح فقط

تتم تفاعلات هدرجة البنزين العطرى فى وجود النيكل كعامل حفاز فى درجة حرارة تتراوح ما بين (100° : 200°C) ويكون ضغط غاز الهيدروجين المستخدم حوالى 100 atm

مثال

ما عدد مولات الهيدروجين اللازم إضافتها لتحويل 1 mol من هذا المركب إلى مركب مشبع ؟

$C_6H_5CH=CH_2$

الحل

∵ 1 mol من هذا المركب يحتوى على 4 mol من الروابط باى (π).

∴ يلزم 4 mol من جزيئات الهيدروجين لتحويل 1 mol من هذا المركب غير المشبع إلى مركب مشبع.

أداء ذاتي

اكتب المعادلات المعبرة عن تحويل :

(١) مركب أليفاتى غير مشبع إلى مركب أروماتى.

....

(٢) هكسان عادى إلى هكسان حلقى.

....

ب) تفاعل هلجنة البنزين بالإضافة

- يتفاعل البنزين **مع** غاز الكلور **أو** أبخرة البروم **بالإضافة فى ضوء الشمس** – بتأثير الأشعة فوق البنفسجية (UV) – المصاحبة للشمس – **مكونًا** سداسى هالوهكسان حلقى.



- **تطبيق** كلورة البنزين العطرى.

- يتفاعل البنزين مع الكلور فى ضوء الشمس (UV) مكونًا سداسى كلوروهكسان حلقى والذى يُعرف بالجامكسان والذى يستخدم كمبيد حشرى.

جزىء جامكسان

$C_6H_6Cl_6$

$$C_6H_{6(l)} + 3Cl_{2(g)} \xrightarrow{UV} C_6H_6Cl_{6(l)}$$

بنزين → سداسى كلوروهكسان حلقى (جامكسان)

أداء ذاتى

وضح بالمعادلات الرمزية كيفية الحصول على الجامكسان من كربيد الكالسيوم.

....

....

....

....

....

....

2) تفاعلات البنزين بالإحلال (الاستبدال)

- **تعتبر تفاعلات البنزين بالإحلال :**
  - **من التفاعلات الهامة**، لأنها تمكننا من الحصول على مركبات لها أهمية اقتصادية كبيرة.
  - **أكثر شيوعًا من تفاعلات الإضافة**، حيث يتم فيها استبدال ذرة هيدروجين أو أكثر بذرات أو مجموعات أخرى حسب ظروف إجراء التفاعل ونوع العامل الحفاز المستخدم.

من تفاعلات البنزين بالإحلال

أ) تفاعلات الهلجنة



ب) تفاعلات الألكلة



ج) تفاعلات النيترة



د) تفاعلات السلفنة

1) تفاعلات هلجنة البنزين بالاستبدال

- هلجنة البنزين هى عملية استبدال ذرة أو أكثر من ذرات هيدروجين حلقة البنزين بذرة أو أكثر من ذرات الهالوجين فى وجود عامل حفاز مناسب.

- **تطبيق** كلورة البنزين.

- يتفاعل البنزين مع الكلور فى وجود كلوريد الحديد (III) – كعامل حفاز – معطيًا مركب كلوروبنزين (كلوريد فينيل).

$$C_6H_{6(l)} + Cl_{2(g)} \xrightarrow{FeCl_3} C_6H_5Cl_{(l)} + HCl_{(g)}$$

بنزين → كلوروبنزين

- **تنتج تفاعلات هلجنة البنزين هاليدات الأريل بكميات كبيرة، لاستخدامها** كمبيدات حشرية.

- **أكثر هاليدات الأريل المستخدمة كمبيد حشرى هو مركب** DDT

Dichloro Diphenyl Trichloroethane

وترجمة اسم المركب :

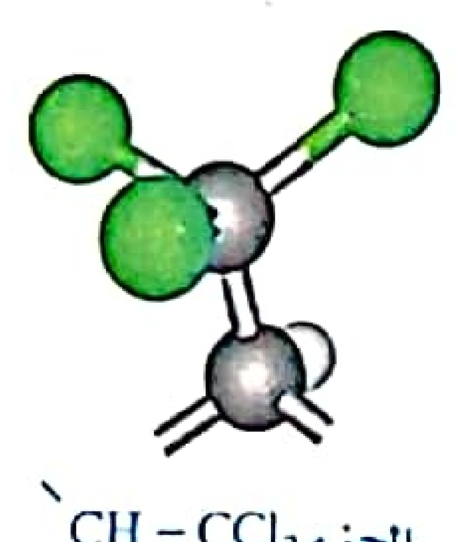
ثنائى كلورو ثنائى فينيل ثلاثى كلوروإيثان.

ذرة هيدروجين

ثنائى كلورو ثنائى فينيل ثلاثى كلوروإيثان

DDT

- **وترجع سُمية** مركب DDT **إلى** أن الجزء $>CH-CCl_3$ من الجزىء، يذوب فى النسيج الدهنى للحشرة فيقتلها.



الجزء $>CH-CCl_3$ من جزىء DDT

- **وقد وصف مركب** DDT بأنه **أقبح** مركب كيميائى، لمشاكله البيئية المترتبة على استخدامه.

أداء ذاتى

اذكر اسم المركب العضوى الناتج عن هلجنة البنزين بتفاعلات :

(١) الإضافة.

....

(٢) الاستبدال.

....

ب) تفاعل ألكلة البنزين (تفاعل فريدل / كرافت)

- يتفاعل **البنزين مع هاليدات الألكيل (RX)** من خلال تفاعل يُعرف بتفاعل فريدل/كرافت (ألكلة البنزين) وهو عبارة عن عملية استبدال ذرة هيدروجين فى حلقة بنزين بمجموعة ألكيل (–R) فى وجود عامل حفاز مثل كلوريد الألومنيوم اللامائى $AlCl_3$ (anhydrous) لتكوين ألكيل بنزين.

للإيضاح فقط

تفاعلات فريدل / كرافت

مجموعة الكيل : ميثيل ، إيثيل ، .....

Cl ، Br ، I

$AlCl_3$ or $FeCl_3$

$$C_6H_6 + RX \xrightarrow{Catalyst} C_6H_5R + HX$$

• **تطبيق** تحضير الطولوين من البنزين بطريقة (فريدل / كرافت).

$$C_6H_{6(l)} + CH_3Cl_{(g)} \xrightarrow{anhydrous\ AlCl_3} C_6H_5CH_{3(l)} + HCl_{(g)}$$

بنزين — طولوين

• المجموعات الموجهة

إذا اتصلت حلقة البنزين بأحد المجموعات الموجهة التالية

• الألكيل (R–) • الهيدروكسيل (OH –) • الهالوجين (X –) • الأمينو ($-NH_2$) فإن تفاعلات الإحلال تتم فى الموضعين أرثو، بارا .	• الكربونيل (– CO –) • الألدهيد (CHO –) • الكربوكسيل (COOH –) • النيترو ($-NO_2$) فإن تفاعلات الإحلال تتم فى الموضع ميتا .

• **تطبيق ①** تفاعل كلورة الطولوين.

◄ مجموعة الميثيل موجهة للموضعين أرثو و بارا .

$$2C_6H_5CH_{3(l)} + 2Cl_{2(g)} \xrightarrow{Fe} o\text{-}ClC_6H_4CH_{3(l)} + p\text{-}ClC_6H_4CH_{3(l)} + 2HCl_{(g)}$$

طولوين — أرثو-كلوروطولوين — بارا-كلوروطولوين

يتكون خليط من أرثووبارا – كلوروطولوين

• **تطبيق ②** تفاعل كلورة النيتروبنزين.

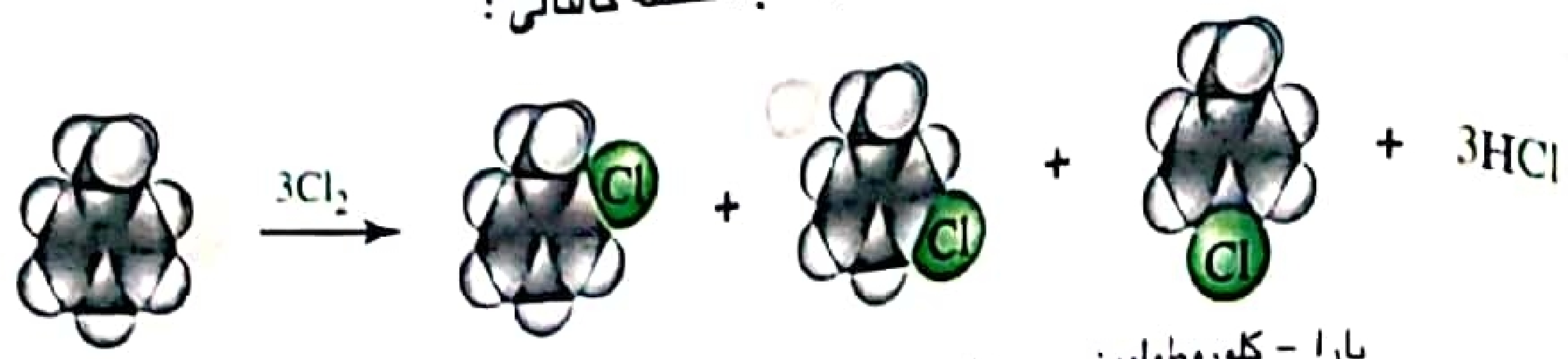
◄ مجموعة النيترو موجهة للموضع ميتا.

$$C_6H_5NO_{2(l)} + Cl_{2(g)} \xrightarrow{Fe} m\text{-}ClC_6H_4NO_{2(l)} + HCl_{(g)}$$

نيتروبنزين — ميتا – كلورونيتروبنزين

للإيضاح فقط

◄ عند كلورة الطولوين تكون هناك ثلاثة نواتج ولكن بنسب مختلفة كالتالى :



طولوين — أرثو – كلوروطولوين (39%) — ميتا – كلوروطولوين (1%) — بارا – كلوروطولوين (60%)

◄ ويلاحظ من مجموع النسبة المئوية للأيزومرين أرثو، بارا – كلوروطولوين أنهما يشكلان حوالى 99% من الناتج الكلى، لذا يقال إن مجموعة الميثيل موجهة للموضعين أرثو و بارا .

ج تفاعل نيترة البنزين

عملية النيترة هى عملية استبدال ذرة هيدروجين فى حلقة بنزين بمجموعة نيترو ($-NO_2$) فى وجود عامل حفاز.

• **تطبيق ①** نيترة البنزين.

◄ عند تسخين البنزين مع خليط من حمض النيتريك وحمض الكبريتيك المركزين بنسبة 1 : 1 ، تحل **مجموعة نيترو ($-NO_2$)** محل **ذرة هيدروجين** بحلقة البنزين، مكونة مركب **نيتروبنزين**.

$HO - NO_2$

$$C_6H_{6(l)} + HNO_{3(l)} \xrightarrow[50^\circ C]{conc\ H_2SO_4} C_6H_5NO_{2(l)} + H_2O_{(l)}$$

بنزين — نيتروبنزين

• **تطبيق ②** نيترة الطولوين.

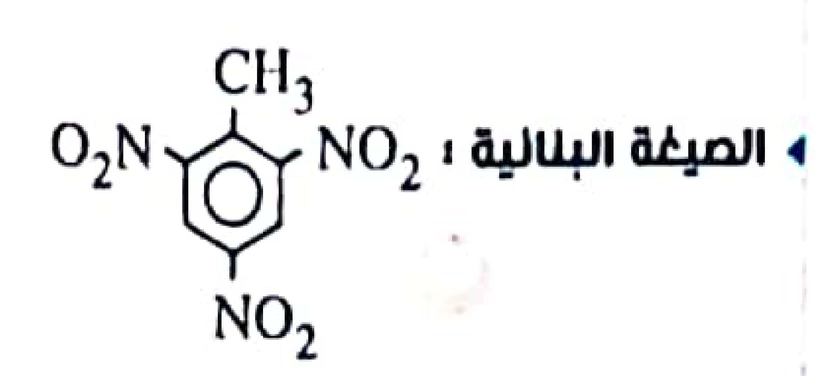
◄ عند تسخين الطولوين مع خليط من حمض النيتريك وحمض الكبريتيك المركزين بنسبة 1 : 1 ، تحل **ثلاثة مجموعات نيترو ($-NO_2$)** محل **ثلاث ذرات هيدروجين** بحلقة البنزين، مكونة مركب **ثلاثى نيتروطولوين (TNT)**.

$$C_6H_5CH_{3(l)} + 3HNO_{3(l)} \xrightarrow[\Delta]{conc\ H_2SO_4} CH_3C_6H_2(NO_2)_{3(s)} + 3H_2O_{(v)}$$

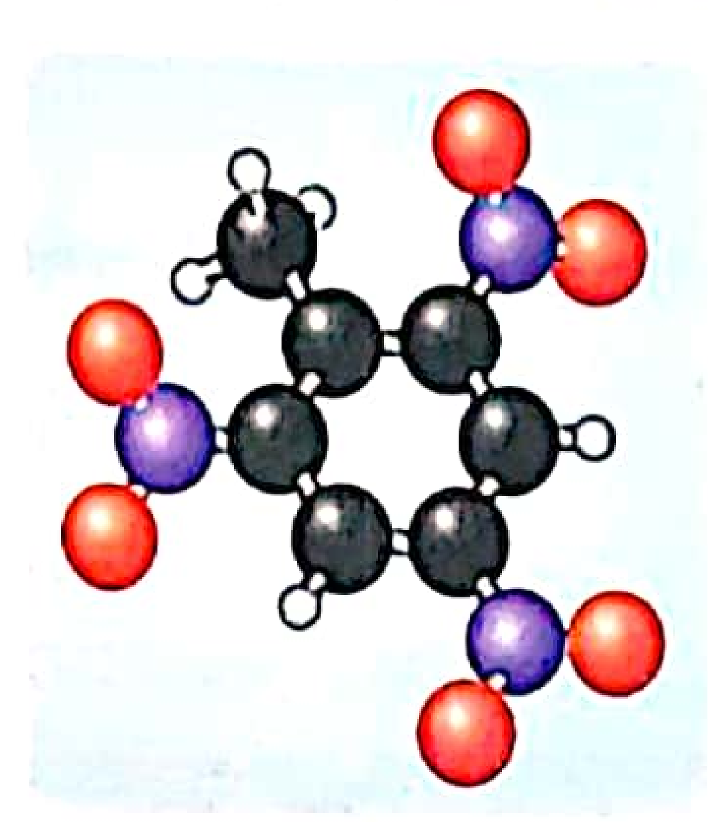
طولوين (ميثيل بنزين) — ثلاثى نيتروطولوين (TNT)

مركب ثلاثى نيتروطولوين

- **الصيغة البنائية :**



- **الصيغة الجزيئية :** $C_7H_5O_6N_3$
- **تسمية الأيوباك :** 6،4،2 – ثلاثى نيتروطولوين.
- وتعتبر مادة ثلاثى نيتروطولوين (TNT) من مركبات عديد النيترو العضوية شديدة الانفجار التى أنتج منها ملايين الأطنان خلال الحرب العالمية الثانية، ومازال إنتاجها مستمرًا.



جزىء ثلاثى نيتروطولوين



أنتجت ملايين الأطنان من مادة TNT خلال الحرب العالمية الثانية

فسر: مركبات عديد النيترو العضوية (مثل TNT) مواد شديدة الانفجار.

لأنها تحترق بسرعة منتجة كميات كبيرة من الغازات والحرارة، وذلك :

* لاحتواء جزيئاتها على وقودها الذاتى (الكربون) والمادة المؤكسدة (الأكسجين).
* لضعف الرابطة (N – O) فى مجموعة النيترو (المتفاعلات) مقارنةً بقوة الروابط المتكونة فى النواتج. (C = O فى غاز CO_2 ، N ≡ N فى غاز N_2).

(أى أن كمية الطاقة المنطلقة من تكوين الروابط فى النواتج تكون كبيرة جدًا مقارنةً بكمية الطاقة الممتصة عند كسر الروابط فى المتفاعلات).

الرابطة	الطاقة kJ/mol
N – O	201
C = O	743
N ≡ N	941

د) تفاعل سلفنة البنزين بالاستبدال

- **عملية السلفنة** هى عملية استبدال ذرة هيدروجين فى حلقة بنزين بمجموعة حمض السلفونيك ($-SO_3H$).
- تتم عملية سلفنة البنزين بتفاعل البنزين العطرى مع حمض الكبريتيك المركز لتكوين **حمض بنزين سلفونيك.**

$$HO-SO_3H$$

$$C_6H_{6(l)} + H_2SO_{4(l)} \xrightarrow{conc} C_6H_5SO_3H_{(l)} + H_2O_{(l)}$$

بنزين — حمض بنزين السلفونيك

- تعتمد صناعة المنظفات الصناعية أساسًا على مركبات حمض السلفونيك الأروماتية.

المنظفات الصناعية

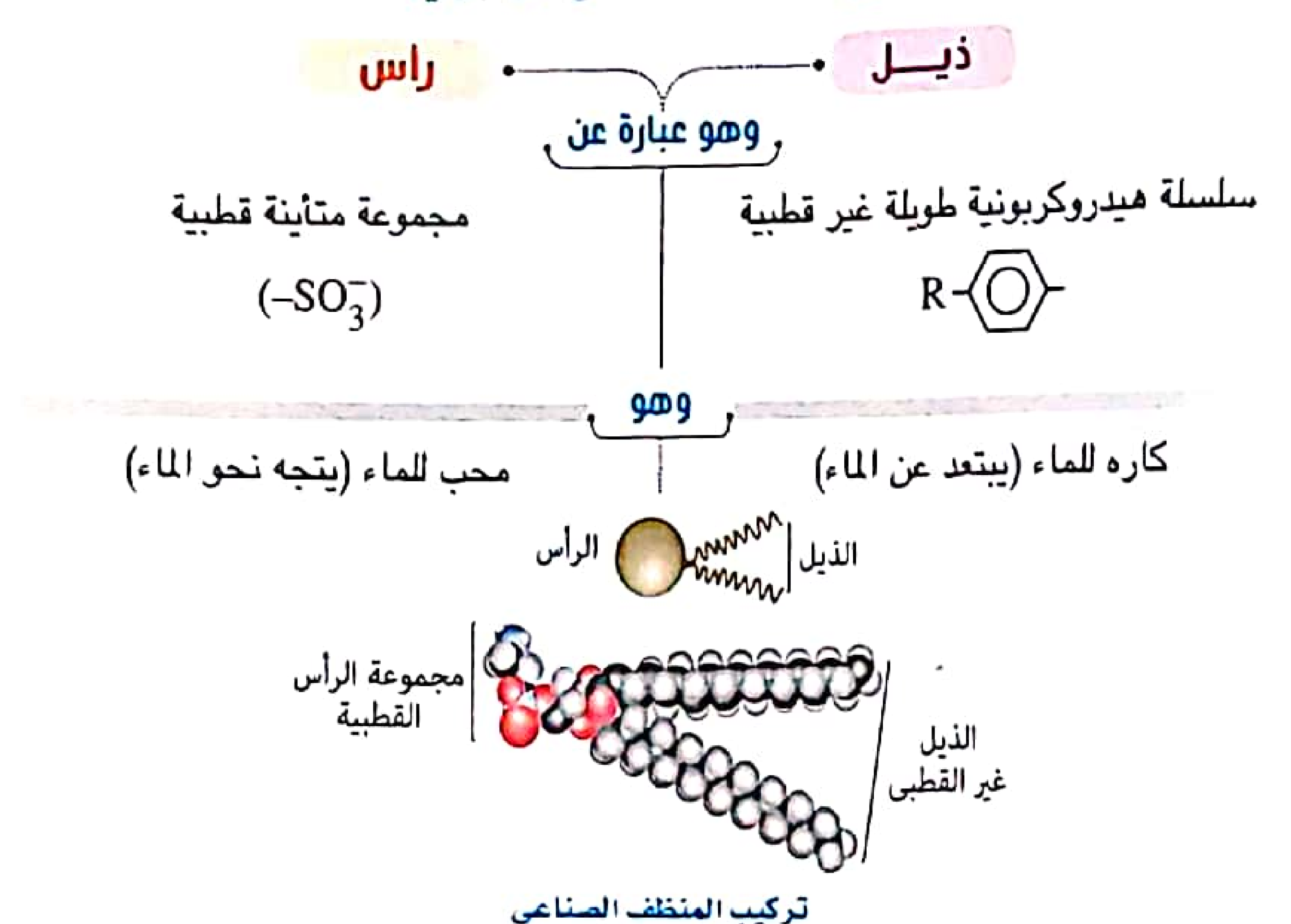
- **يتم الحصول على المنظف الصناعى** (الملح الصوديومى القابل للذوبان فى الماء) بمعالجة مركبات حمض السلفونيك الأروماتية بالصودا الكاوية.

$$R-C_6H_4-SO_3^-\,Na^+$$

$$R-C_6H_4-SO_3H_{(l)} + NaOH_{(aq)} \longrightarrow R-C_6H_4-SO_3^-Na^+_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

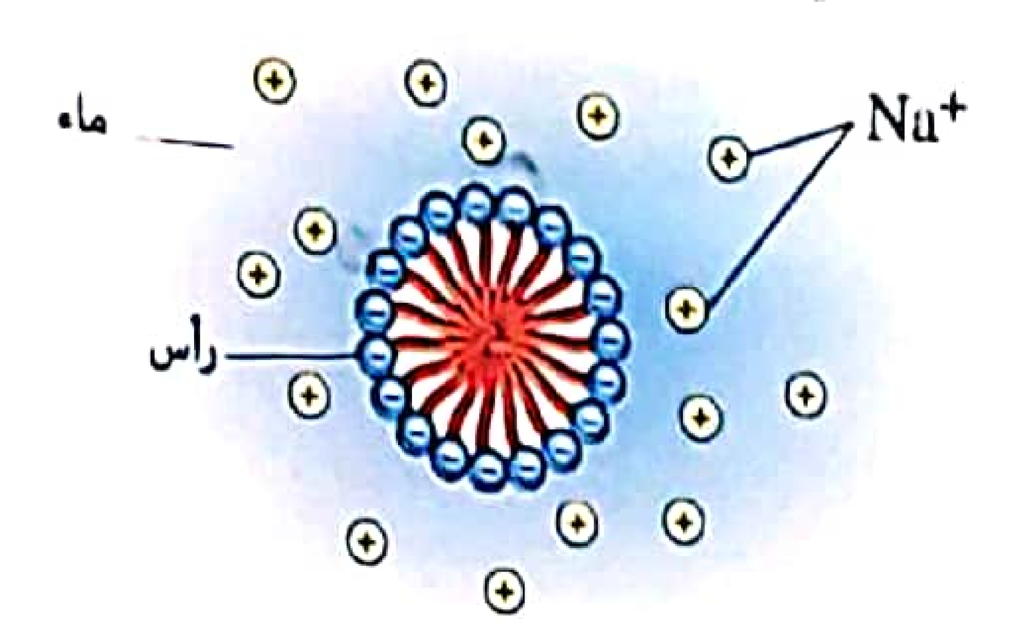
ألكيل حمض بنزين السلفونيك — الملح الصوديومى لألكيل حمض بنزين السلفونيك (المنظف الصناعى)

يتكون جزىء المنظف الصناعى من جزئين، هما :



تركيب المنظف الصناعى

وهو ما يتضح من الشكل التالى :



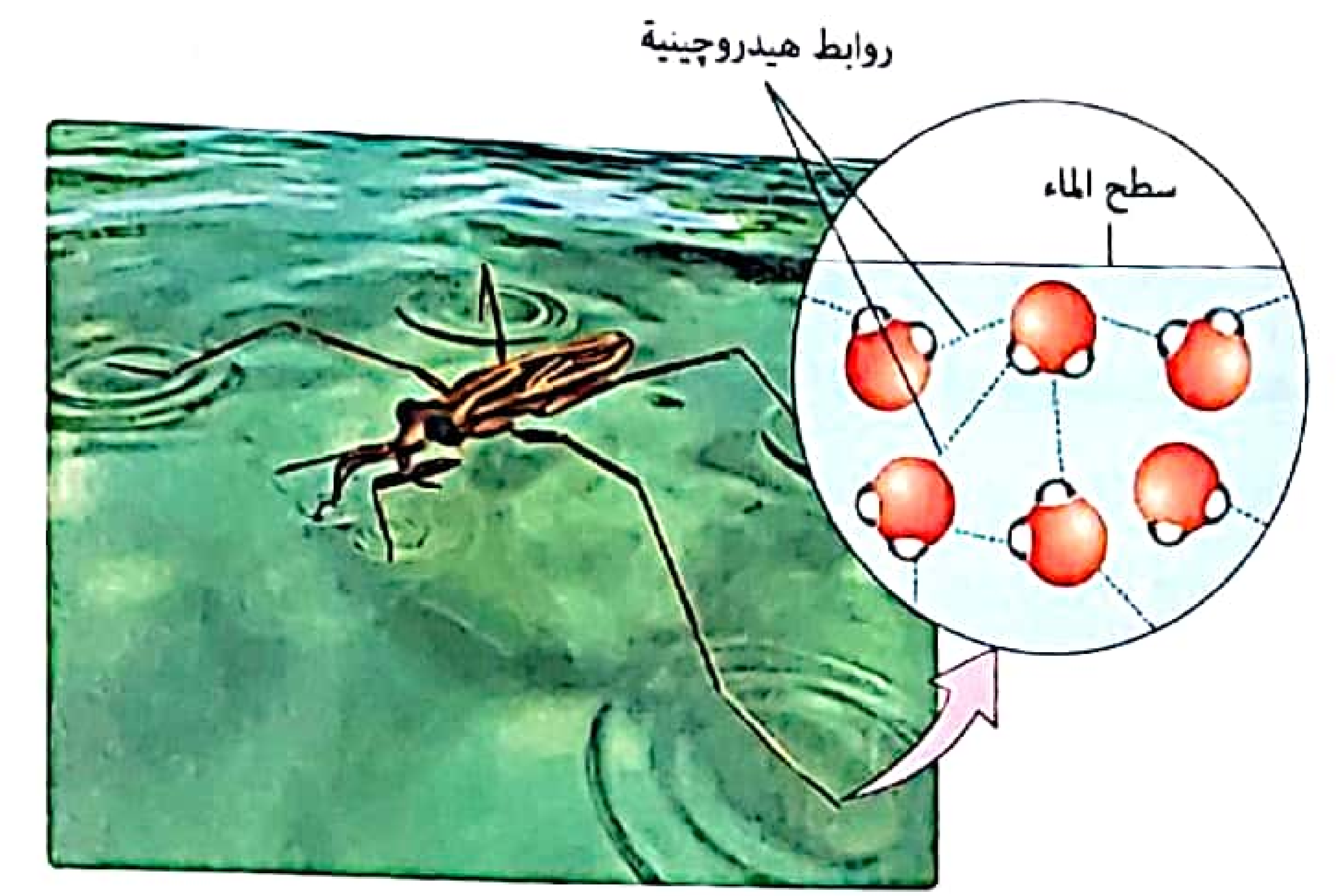
يتأين المنظف الصناعى عند إضافته للماء وتتجه الرؤوس باتجاه الماء

كيفية عمل المنظف الصناعى

لا يصلح الماء فى إزالة البقع الدهنية من الأنسجة، لأنها مواد عضوية، بينما الماء مذيب قطبى، والمواد العضوية لا تذوب فى المذيبات القطبية، ولهذا السبب يضاف المنظف الصناعى إلى الماء لإزالة البقع الدهنية.

للإيضاح فقط

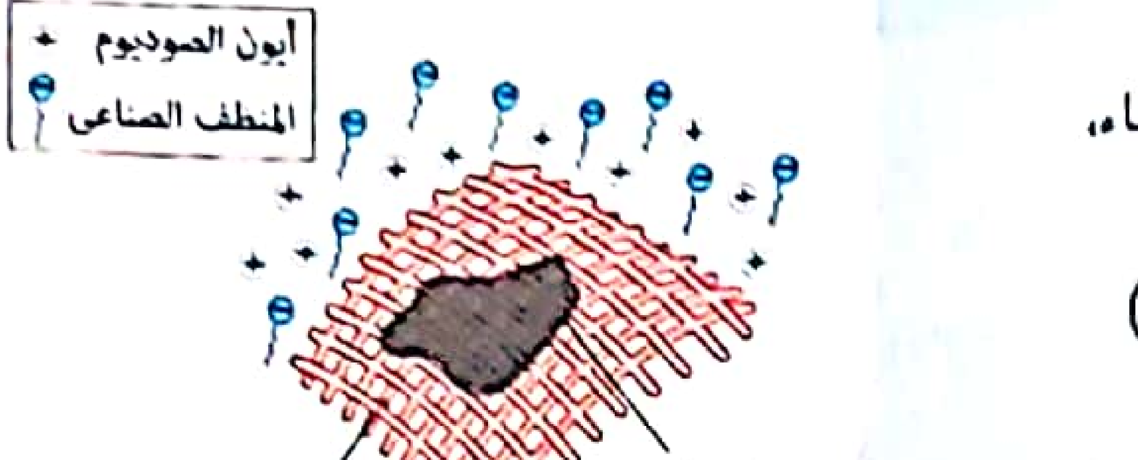
تتسبب الروابط الهيدروجينية بين جزيئات الماء فى جعل سطح الماء السائل مشدودًا، وهو ما يفسر سير الحشرات على سطح الماء دون الغوص فيه، وتعرف هذه الظاهرة بالتوتر السطحى وإضافة المنظف الصناعى إلى الماء يقلل من عدد الروابط الهيدروجينية بين جزيئاته فيقل توتره السطحى.

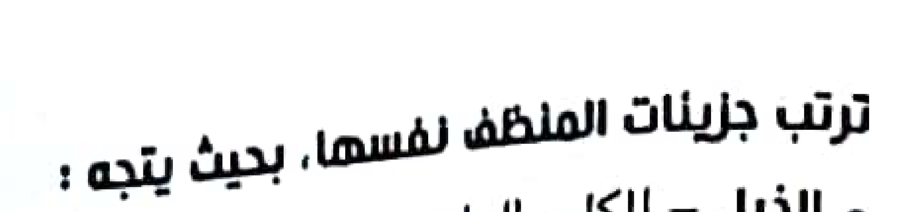


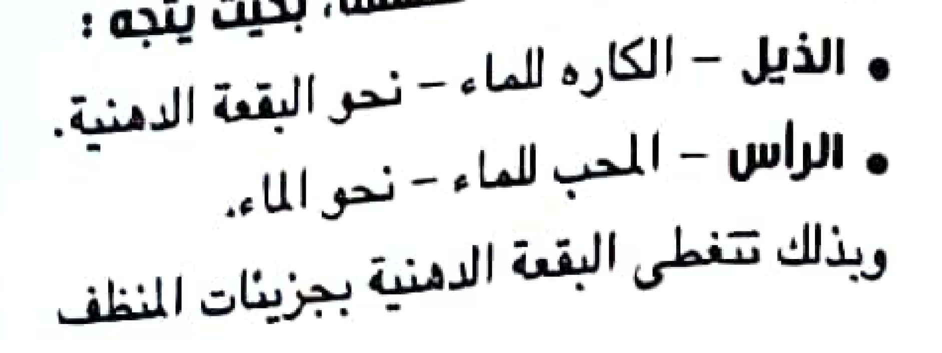
التوتر السطحى للماء يجعل سطحه مشدودًا

وفيما يلى نوضح دور المنظف الصناعى فى عملية التنظيف :

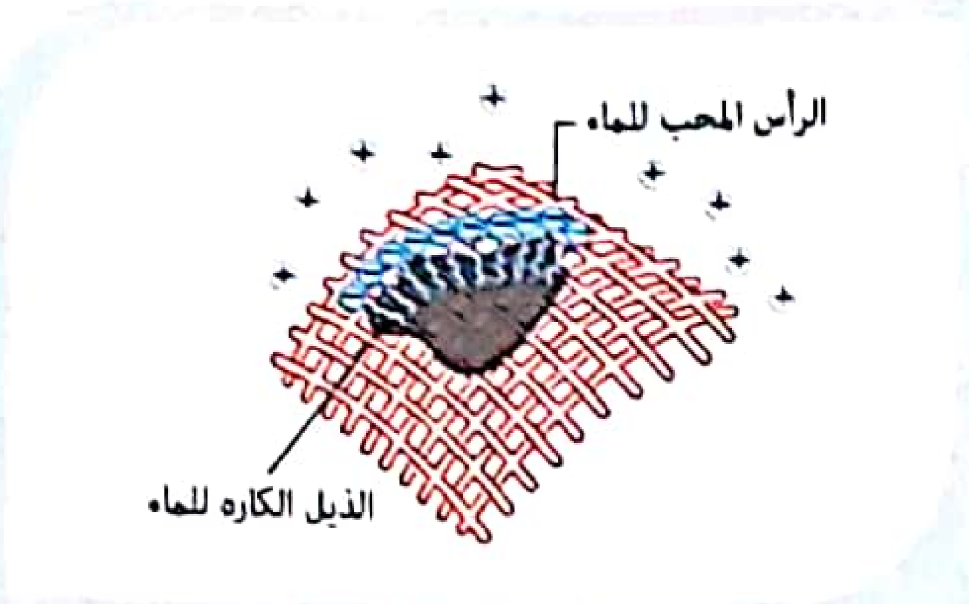
١ **إضافة المنظف الصناعى** إلى الماء، **يقلل من توتره السطحى، فتزداد** قدرته على تندية (بلل) النسيج المراد تنظيفه



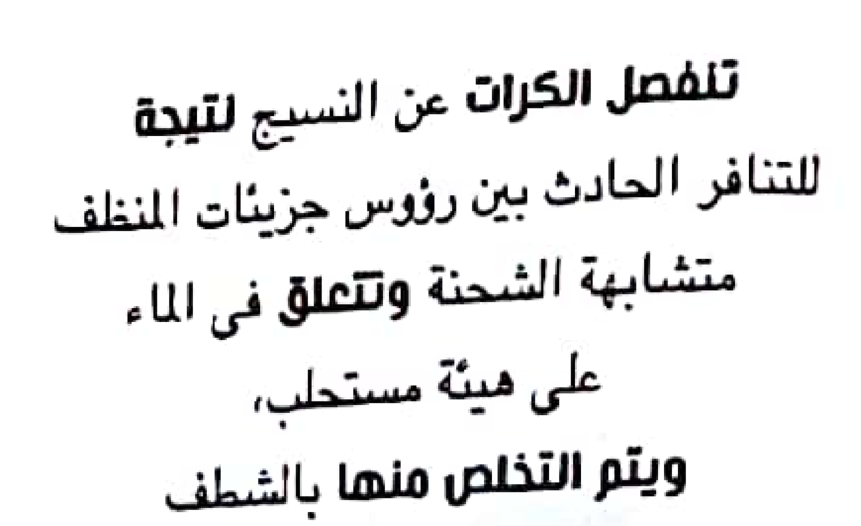
٢ 
ترتب جزيئات المنظف نفسها، بحيث يتجه :

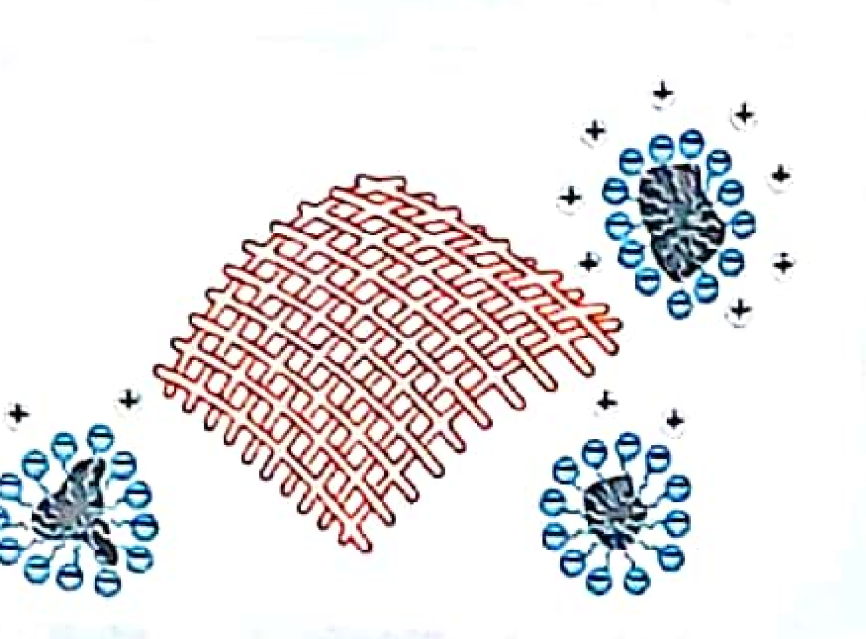

- **الذيل** - الكاره للماء - نحو البقعة الدهنية.
- **الرأس** - المحب للماء - نحو الماء.

وبذلك تتغطى البقعة الدهنية بجزيئات المنظف



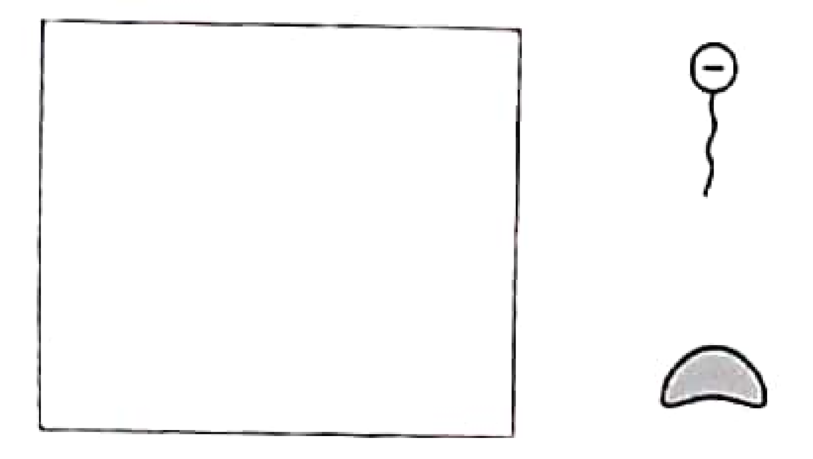
٣ **يؤدى الاحتكاك الميكانيكى** أثناء عملية الغسيل **إلى** طرد البقع الدهنية وتكسيرها إلى كرات صغيرة

٤ 
تنفصل الكرات عن النسيج **نتيجة** للتنافر الحادث بين رؤوس جزيئات المنظف متشابهة الشحنة **وتتعلق** فى الماء على هيئة مستحلب، **ويتم التخلص منها** بالشطف



أداء ذاتى

استخدم معطيات الشكل المقابل فى رسم كيفية ترتيب جزيئات المنظف الصناعى حول البقعة الدهنية.



درجات ذرات الكربون

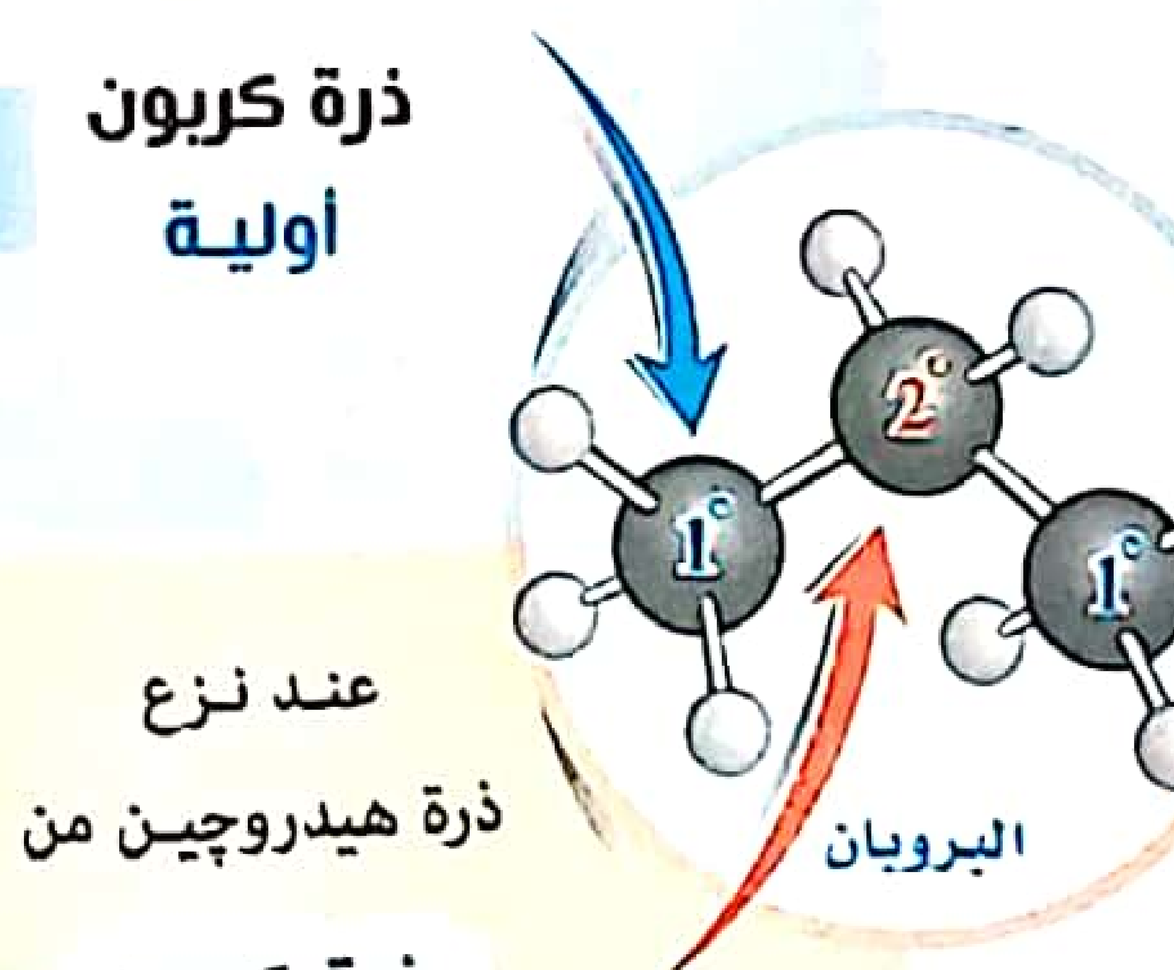
تصنف درجة ذرات الكربون فى أى مركب عضوى حسب عدد ذرات الكربون الأخرى المتصلة بها إلى :

ذرة كربون أولية 1°	ذرة كربون ثانوية 2°	ذرة كربون ثالثية 3°	ذرة كربون رباعية 4°
C – C(1°) –	C – C(2°) – C	C – C(3°)(C) – C	C – C(4°)(C)(C) – C
تتصل ذرة الكربون الأولية بذرة كربون واحدة فقط	تتصل ذرة الكربون الثانوية بذرتى كربون أخرتين	تتصل ذرة الكربون الثالثية بثلاث ذرات كربون أخرى	تتصل ذرة الكربون الرباعية بأربع ذرات كربون أخرى

تطبيق تصنيف درجات ذرات الكربون فى أحد الألكانات.

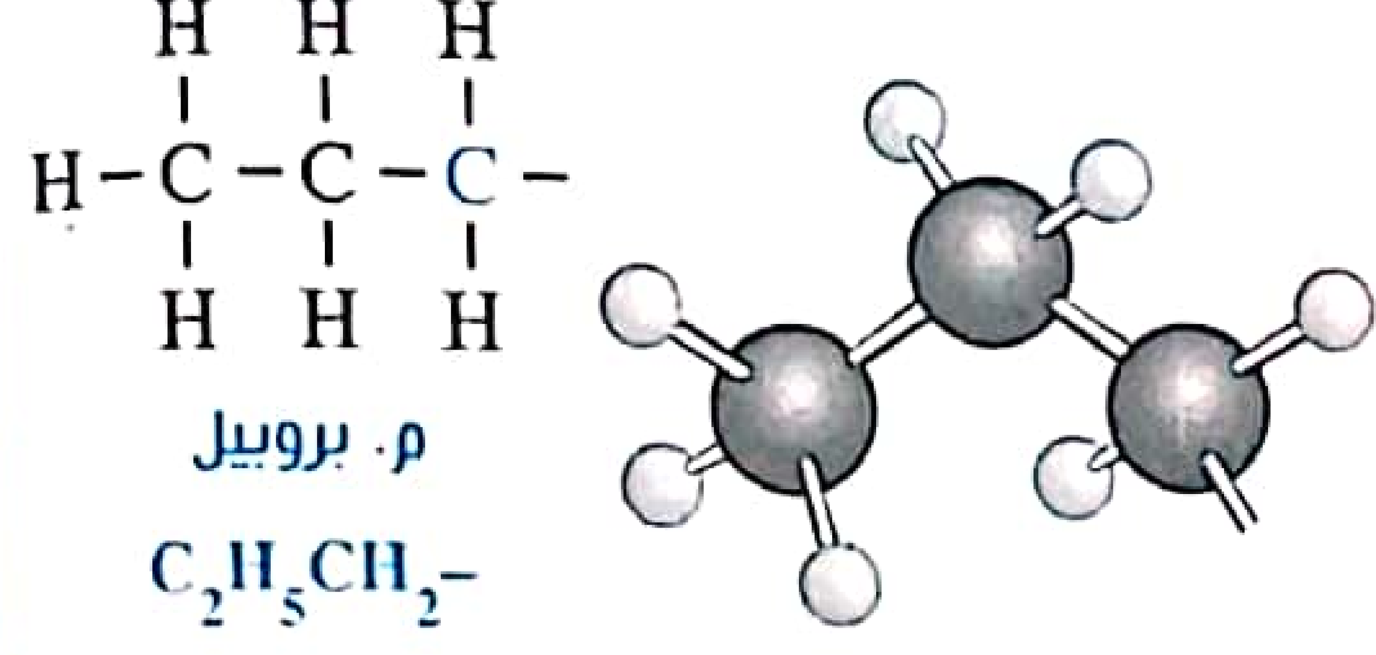
$$\overset{1^\circ}{CH_3} - \underset{\underset{1^\circ}{CH_3}\,(3^\circ)}{CH} - \overset{2^\circ}{CH_2} - \underset{4^\circ}{C}(\overset{1^\circ}{CH_3})(\overset{1^\circ}{CH_3}) - \overset{1^\circ}{CH_3}$$

مجموعات الألكيل المشتقة من مركب البروبان C_3H_8



عند نزع ذرة هيدروچين من **ذرة كربون أولية** تتكون

مجموعة بروبيل



$$H - \underset{H}{\overset{H}{C}} - \underset{H}{\overset{H}{C}} - \underset{H}{\overset{H}{C}} -$$

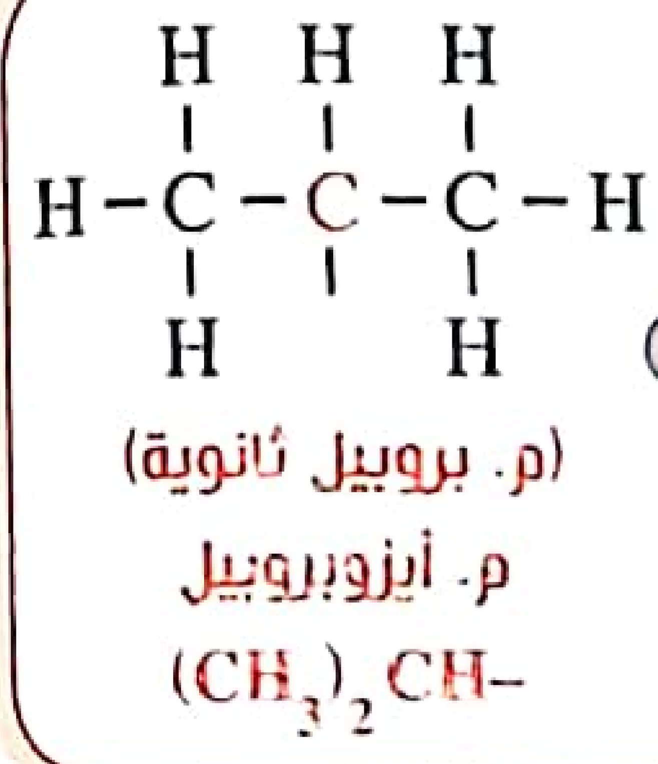
م. بروبيل



$C_2H_5CH_2-$

عند نزع ذرة هيدروچين من **ذرة كربون ثانوية** تتكون

مجموعة بروبيل ثانوية



$$H - \underset{H}{\overset{H}{C}} - \overset{H}{C} - \underset{H}{\overset{H}{C}} - H$$

(م. بروبيل ثانوية)

م. أيزوبروبيل

$(CH_3)_2CH-$

مجموعات الألكيل المشتقة من مركب البيوتان C_4H_{10}

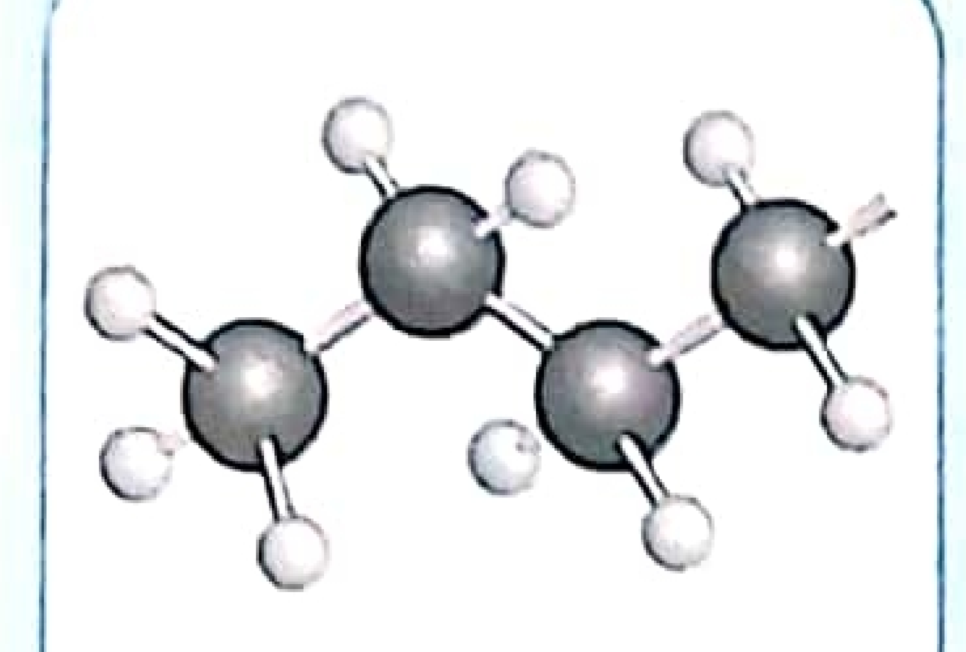
مركب البيوتان له أيزومران، هما :

البيوتان العادي | **الأيزوبيوتان**





عند نزع ذرة هيدروجين من ذرة كربون أولية ← تكون ← مجموعة بيوتيل

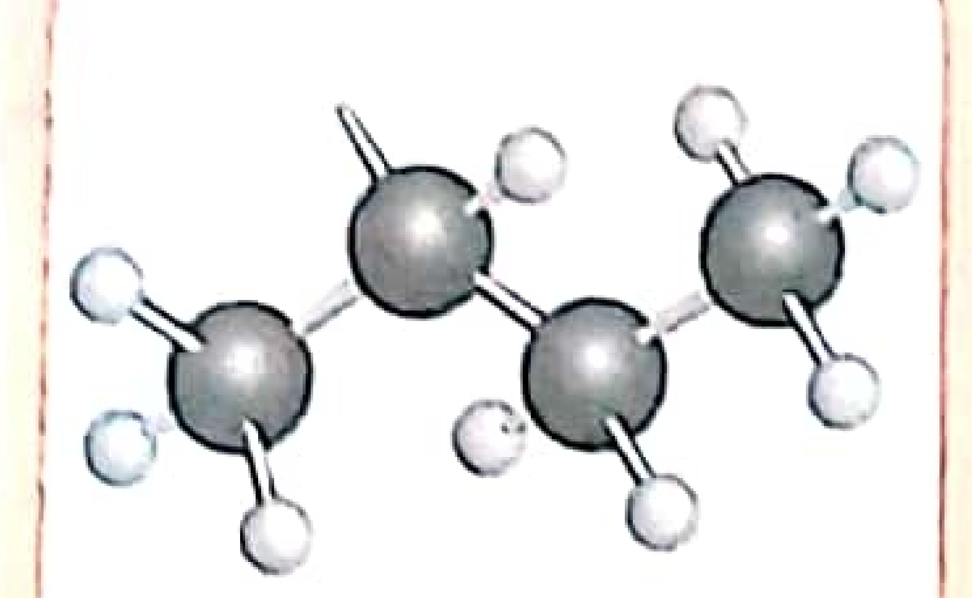


```
 H   H   H   H
 |   |   |   |
H-C - C - C - C-
 |   |   |   |
 H   H   H   H
```

م. بيوتيل

$C_3H_7CH_2-$

عند نزع ذرة هيدروجين من ذرة كربون ثانوية ← تكون ← مجموعة بيوتيل ثانوية

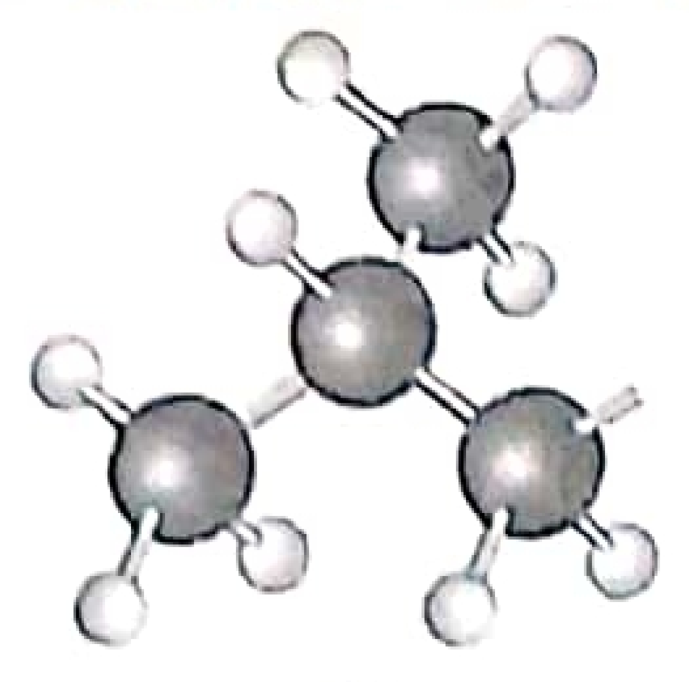


```
 H   H   H   H
 |   |   |   |
H-C - C - C - C-H
 |   |   |   |
 H       H   H
```

م. بيوتيل ثانوية

$CH_3CHC_2H_5$

عند نزع ذرة هيدروجين من ذرة كربون أولية ← تكون ← مجموعة أيزوبيوتيل

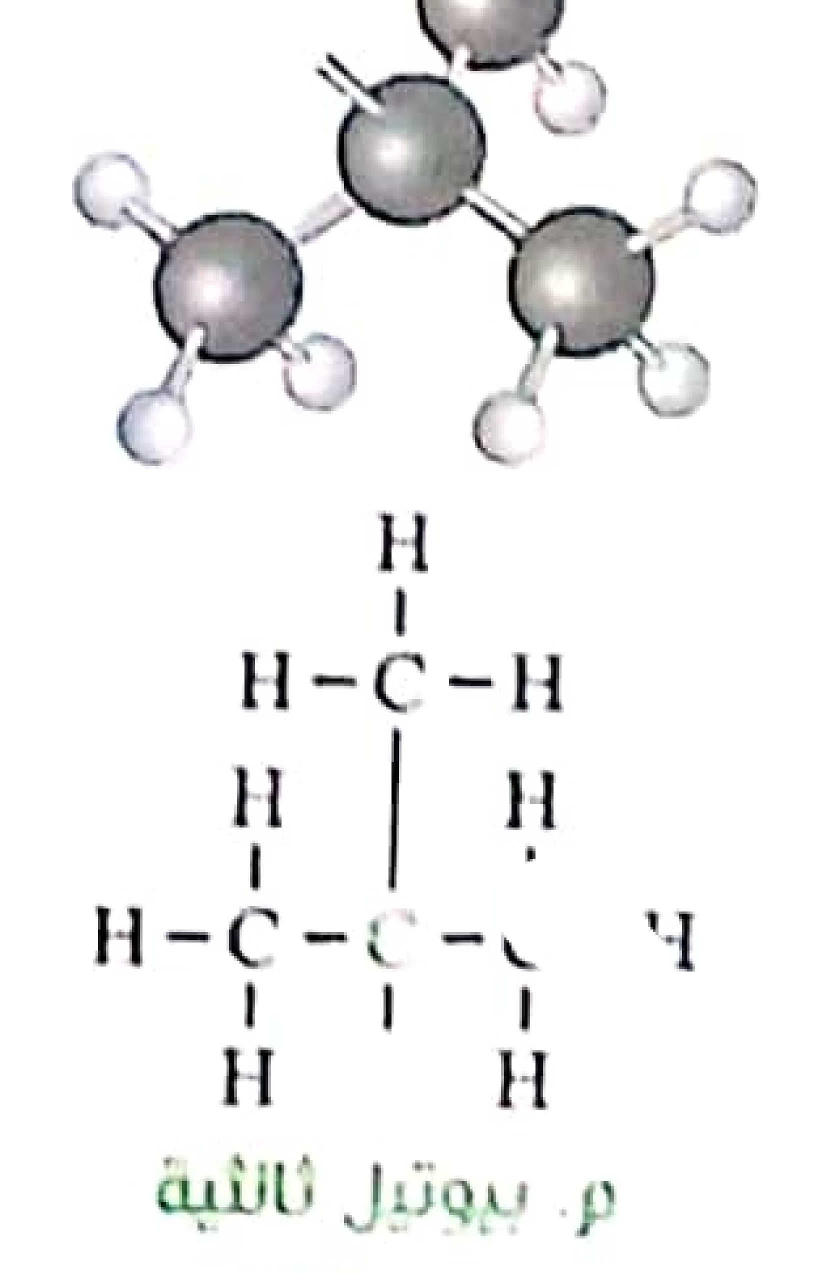


```
     H
     |
   H-C-H
 H   |   H
 |   |   |
H-C - C - C-
 |   |   |
 H   H   H
```

م. أيزوبيوتيل

$(CH_3)_2CHCH_2-$

عند نزع ذرة هيدروجين من ذرة كربون ثالثية ← تكون ← مجموعة بيوتيل ثالثية



م. بيوتيل ثالثية

$(CH_3)_3C-$

مشتقات الهيدروكربونات

تمهيد • **اعتمد تصنيف المركبات العضوية فى الماضى على :**

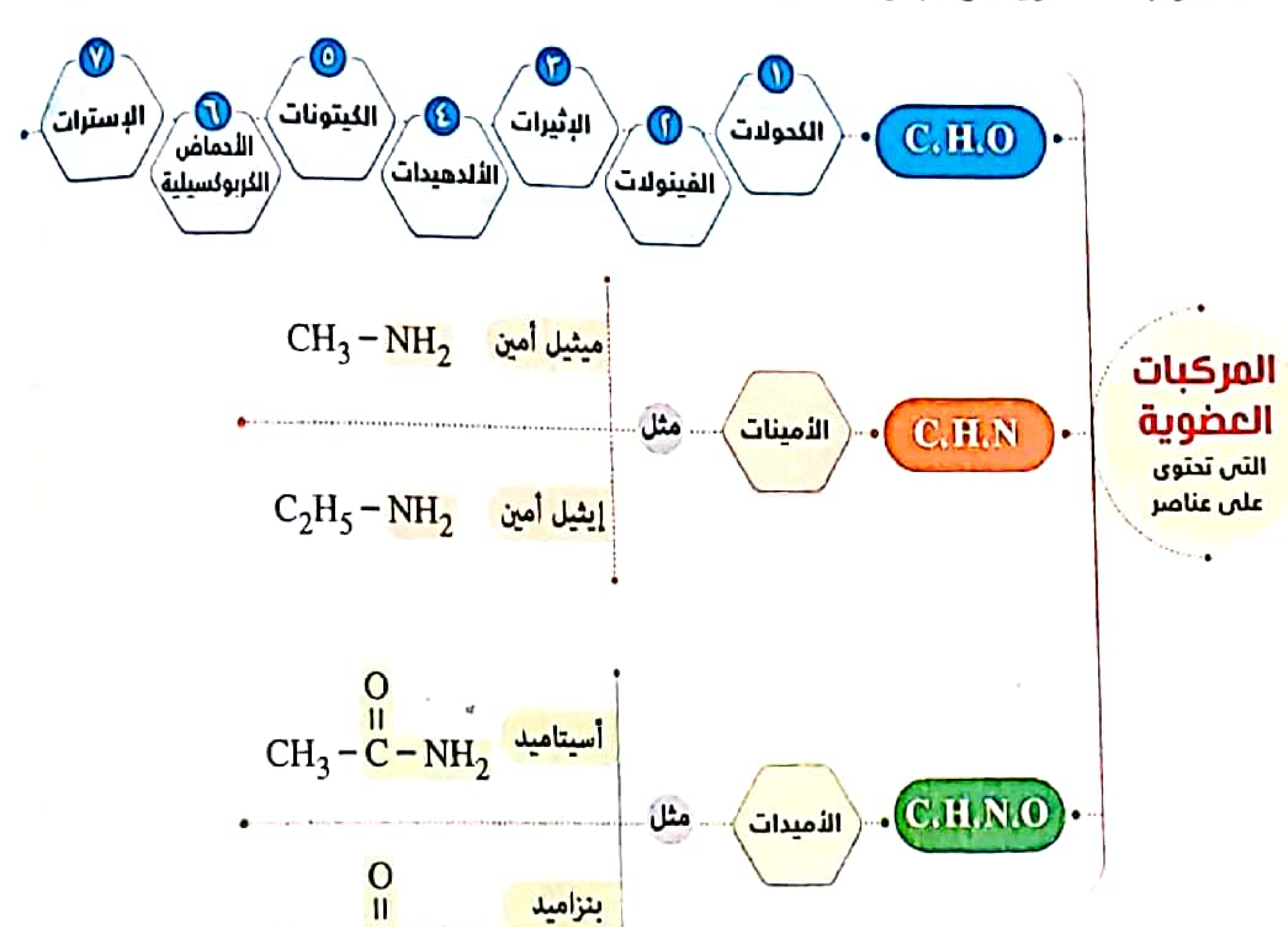
- **خواصها الفيزيائية** مثل الرائحة و الطعم.
- **بعض خواصها الكيميائية.**

ومع تقدم طرق التحليل الكيميائى وجُد أن الخواص الفيزيائية والكيميائية للمركبات تُعزى إلى وجود المجموعات الوظيفية.

المجموعات الوظيفية (الفعالة)

هى ذرة أو مجموعة من الذرات مرتبطة مع بعضها بطريقة معينة وتكون ركنًا من جزىء المركب وتغلب فاعليتها (وظيفتها) على خواص الجزىء بأكمله.

صنفت المركبات العضوية إلى مجموعات لكل منها مجموعة وظيفية معينة، كما يتضح من المخطط التالى :



	١ الكحولات	٢ الفينولات
المجموعة الوظيفية	مجموعة الهيدروكسيل الكحولية (OH−)	مجموعة الهيدروكسيل الفينولية (OH−)
الصيغة العامة	$R-OH$	$Ar-OH$

الاشتقاق

١ من الماء

باستبدال ذرة هيدروچين من جزىء الماء بـ :

يشتق الكحول من الماء	يشتق الفينول من الماء
مجموعة ألكيل (R−)	مجموعة أريل (Ar−)
$H-OH \xrightarrow[+R]{-H} R-OH$ (كحول)	$H-OH \xrightarrow[+Ar]{-H} Ar-OH$ (فينول)

٢ من الهيدروكربونات

الأليفاتية (الألكانات)	الأروماتية
يشتق الكحول من الهيدروكربون الأليفاتى باستبدال ذرة هيدروچين من جزىء الهيدروكربون الأليفاتى بمجموعة هيدروكسيل (OH−)	يشتق الفينول من الهيدروكربون الأروماتى باستبدال ذرة هيدروچين من جزىء الهيدروكربون الأروماتى بمجموعة هيدروكسيل (OH−)
$R-H \xrightarrow[+OH]{-H} R-OH$ (هيدروكربون أليفاتى ← كحول)	$Ar-H \xrightarrow[+OH]{-H} Ar-OH$ (هيدروكربون أروماتى ← فينول)

ملحوظة

عند نزع أيون هيدروچين H^+ من كحول تتكون مجموعة تعرف **باسم الكوكسيد**

$$R-O-H \xrightarrow{-H} R-O-$$

كحول ← م. الكوكسيد

• **تطبيقات :**

CH_3-O-Na	C_2H_5-O-Na
ميثوكسيد الصوديوم	إيثوكسيد الصوديوم

٣ الإيثرات


إثير متماثل

المجموعة الوظيفية :

المجموعة الإيثرية (–O–)

الصيغة العامة للإيثرات الأليفاتية : $R - O - R$

وقد تكون مجموعتى R متماثلتين أو مختلفتين.

تسمية الإيثرات :

يغلب استخدام التسمية الشائعة فى الإيثرات

مع مراعاة الآتى :

① إذا كانت المجموعتين R **متماثلتين**	② إذا كانت المجموعتين R **مختلفتين**
تبدأ التسمية بكلمة **إثير** متبوعة بـ	
ثنائى اسم مجموعة الألكيل	**اسمى** مجموعتى الألكيل **حسب** ترتيبهما الأبجدى

تطبيقات

$CH_3 - O - CH_3$	$C_2H_5 - O - C_2H_5$	$CH_3 - O - C_2H_5$
إثير ثنائى الميثيل	إثير ثنائى الإيثيل	إثير إيثيل ميثيل
(إثير متماثل)	(إثير متماثل)	(إثير مختلط)

٤ الألدهيدات | ٥ الكيتونات

المجموعة الوظيفية

- الألدهيدات: مجموعة الفورميل (الألدهيد) $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$ $(-CHO)$
- الكيتونات: مجموعة الكربونيل (الكيتون) $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ $(\rangle CO)$

الصيغة العامة

- الألدهيدات: $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$ «يمكن استبدال مجموعة R بذرة H»
- الكيتونات: $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R$ «مجموعتى R قد يكونا متشابهتين أو مختلفتين»

التسمية الشائعة

- الألدهيدات: تشتهر الكثير من الألدهيدات بأسماء شائعة
- الكيتونات:

① إذا كانت المجموعتين R متماثلتين	② إذا كانت المجموعتين R مختلفتين
تبدأ التسمية بكلمة **كيتون** متبوعة بـ	
ثنائى اسم مجموعة الألكيل	**اسمى مجموعتى الألكيل** **حسب** ترتيبهما الأبجدى

تسمية الأيوباك

- الألدهيدات: تضاف الخاتمة (– ال) إلى نهاية اسم الألكان المقابل «أى تكون على وزن ألكانال»
- الكيتونات: تضاف الخاتمة (– ون) إلى نهاية اسم الألكان المقابل «أى تكون على وزن ألكانون»

تطبيقات

الألدهيد	$H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$ $(H-CHO)$	$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$ (CH_3-CHO)
التسمية الشائعة	فورمالدهيد	أسيتالدهيد
الألكان المقابل	ميثان CH_4	إيثان C_2H_6
تسمية الأيوباك	ميثانال	إيثانال

الكيتون	$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$ $(CH_3-CO-CH_3)$	$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_2H_5$ $(CH_3-CO-C_2H_5)$
التسمية الشائعة	كيتون ثنائى الميثيل (أسيتون)	كيتون إيثيل ميثيل
الألكان المقابل	بروبان C_3H_8	بيوتان C_4H_{10}
تسمية الأيوباك	بروبانون	بيوتانون

ملحوظة

• تعتبر الكربوهيدرات البسيطة، مثل :

سكر الفركتوز	سكر الجلوكوز
مواد كيتونية عديدة الهيدروكسيل	مواد ألدهيدية عديدة الهيدروكسيل

أى أن كل منهما يحتوى على أكثر من مجموعة هيدروكسيل بجانب :

مجموعة كيتون	مجموعة ألدهيد

الصيغة الجزيئية

لهما نفس الصيغة الجزيئية

$C_6H_{12}O_6$

الصيغة البنائية المكثفة

سكر الفركتوز	سكر الجلوكوز
CH_2OH $\vert$ $C=O$ $\vert$ $(CHOH)_3$ $\vert$ CH_2OH	CHO $\vert$ $(CHOH)_4$ $\vert$ CH_2OH

الكحولات

هى مشتقات للهيدروكربونات الأليفاتية والتى تتميز بوجود مجموعة هيدروكسيل $(-OH)$ واحدة أو أكثر بها.

تسمية الكحولات

التسمية الشائعة	تسمية الأيوباك
تضاف البادئة (كحول –) والخاتمة (– ى) إلى اسم مجموعة الألكيل «أى تكون على وزن كحول الكيلى»	تضاف الخاتمة (– ول) إلى نهاية اسم الألكان «أى تكون على وزن ألكانول» مع مراعاة ترقيم السلسلة الكربونية من الطرف الأقرب لمجموعة الهيدروكسيل

يرجى مراعاة مراجعة

تسمية مجموعات الألكيل و باقى قواعد تسمية الألكانات بالدرس الثانى

تطبيقات

الألكان	مجموعة الألكيل	الكحول	التسمية الشائعة	تسمية الأيوباك
ميثان CH_4	م. ميثيل CH_3-	CH_3-OH	كحول ميثيلى	ميثانول
إيثان C_2H_6	م. إيثيل C_2H_5-	C_2H_5-OH	كحول إيثيلى	إيثانول
بروبان C_3H_8	م. بروبيل C_3H_7-	C_3H_7-OH	كحول بروبيلى	1- بروبانول
	م. بروبيل ثانوية (م. أيزوبروبيل) $CH_3-\underset{\vert}{\overset{H}{C}}-CH_3$	$CH_3-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-CH_3$	كحول بروبيلى ثانوى (كحول أيزوبروبيلى)	2- بروبانول
بيوتان C_4H_{10}	م. بيوتيل $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-$ C_4H_9-	$CH_3-CH_2-CH_2-\underset{H}{\overset{H}{C}}-OH$	كحول بيوتيلى	1- بيوتانول
	م. بيوتيل ثانوية $CH_3-\underset{\vert}{\overset{H}{C}}-CH_2-CH_3$ $CH_3\underset{\vert}{C}HC_2H_5$	$CH_3-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-CH_2-CH_3$	كحول بيوتيلى ثانوى	2- بيوتانول
	م. أيزوبيوتيل $CH_3-\underset{H}{\overset{CH_3}{C}}-CH_2-$ $(CH_3)_2CHCH_2-$	$CH_3-\underset{H}{\overset{CH_3}{C}}-CH_2-OH$	كحول أيزوبيوتيلى	2- ميثيل -1- بروبانول
	م. بيوتيل ثالثية $CH_3-\underset{\vert}{\overset{CH_3}{C}}-CH_3$ $(CH_3)_3C-$	$CH_3-\underset{OH}{\overset{CH_3}{C}}-CH_3$	كحول بيوتيلى ثالثى	2- ميثيل -2- بروبانول

ملحوظة

تسمية الكحول الذى يحتوى على أربع ذرات كربون بالبيوتانول فقط، تعتبر تسمية غير دقيقة، لأن البيوتانول له أكثر من أيزومر، وبالتالى يلزم تحديد رقم ذرة الكربون المتصلة بمجموعة الهيدروكسيل.

تصنيف الكحولات

- تُعرف ذرة الكربون المتصلة بمجموعة الهيدروكسيل باسم مجموعة الكاربينول.
- يمكن تصنيف الكحولات، كما يتضح من المخطط التالى:

$$R-\overset{R}{\underset{R}{C}}-\ddot{O}-H$$

مجموعة الكاربينول

الكحولات

تصنف حسب عدد مجموعات الهيدروكسيل إلى



كحولات أولية

كحولات تكون فيها مجموعة الكاربينول طرفية أى ترتبط بذرة كربون واحدة وذرتى هيدروجين (تتصل فيها مجموعة $-OH$ بذرة كربون أولية)

$$R-\overset{H}{\underset{H}{C}}-OH$$

مثل

$$CH_3-\overset{H}{\underset{H}{C}}-OH$$

(كحول إيثيلى) إيثانول

كحولات ثانوية

كحولات ترتبط فيها مجموعة الكاربينول بذرتى كربون وذرة هيدروجين واحدة (تتصل فيها مجموعة $-OH$ بذرة كربون ثانوية)

$$R-\overset{R}{\underset{H}{C}}-OH$$

مثل

$$CH_3-\overset{CH_3}{\underset{H}{C}}-OH$$

(كحول بروبيلى ثانوى) 2- بروبانول

كحولات ثالثية

كحولات ترتبط فيها مجموعة الكاربينول بثلاث ذرات كربون (تتصل فيها مجموعة $-OH$ بذرة كربون ثالثية)

$$R-\overset{R}{\underset{R}{C}}-OH$$

مثل

$$CH_3-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-OH$$

(كحول بيوتيلى ثالثى) 2- ميثيل -2- بروبانول

الفرق بين الكحول الثانوى و الكحول الأيزوألكيل

مجموعات الألكيل الثانوية

- مجموعات الألكيل التى تحتوى على ذرة كربون مرتبطة بذرة هيدروجين واحدة وذرتى كربون أخريين.

تطبيق

$$H-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-H$$

مجموعة بيوتيل ثانوية

الكحولات الثانوية

- الكحولات التى ترتبط ذرة كربون مجموعة الكاربينول فيها بذرة هيدروجين وذرتى كربون أخريين.

مجموعات الأيزوألكيل

- مجموعات الألكيل التى تحتوى على ذرة كربون مرتبطة بذرة هيدروجين واحدة ومجموعتى ميثيل $(-CH_3)$.

تطبيق

$$H_3C-\overset{CH_3}{\underset{H}{C}}-CH_2-$$

مجموعة أيزوبيوتيل

كحولات الأيزوألكيل

- الكحولات التى تحتوى على ذرة كربون مرتبطة بذرة هيدروجين واحدة ومجموعتى ميثيل $(-CH_3)$.

تطبيق

$$H_3C-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-CH_3$$

كحول بروبيلى ثانوى ← → كحول أيزوبروبيلى

كحول بيوتيلى ثانوى

$$H-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-H$$

2 - بيوتانول «كحول ثانوى»

كحول أيزوبيوتيلى

$$H_3C-\overset{CH_3}{\underset{H}{C}}-CH_2OH$$

2 - ميثيل - 1 - بروبانول «كحول أول»

مثال 1

صنف الكحولات الآتية حسب نوع مجموعة الكاربينول :

(٢)	(١)
$H_3C - CH_2 - CH_2 - OH$	$CH_3 - CH_2 - C(CH_3)(CH_2CH_3) - OH$
(٤)	**(٣)**
$H_3C - CH_2 - CH_2 - CH(CH_3) - CH_2 - CH(CH_3) - CH_2 - OH$	$CH_3 - CH(OH) - CH_3$

الحـــل

(١) كحول ثالثى. (٢) كحول أولى. (٣) كحول ثانوى. (٤) كحول أولى.

مثال 2

ارسم الصيغة البنائية لكل مركب من المركبات التالية :

(١) 2- بنتانول. (٢) كحول أيزوبنتيلى. (٣) هكسانول حلقى. (٤) 2،2- ثنائى ميثيل -1- بيوتانول.

الحـــل

(٢)	(١)
$H - CH_2 - CH(CH_3) - CH_2 - CH_2 - OH$	$H - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH(OH) - CH_2 - H$
(٤)	**(٣)**
$H - CH_2 - CH_2 - C(CH_3)_2 - CH_2 - OH$	حلقة هكسان سداسية مرتبطة بمجموعة OH

مثال 3

اكتب تسمية الأيوباك للمركبات التالية :

(٢)	(١)
$CH_3 - (CH_2)_2 - CH_2 - OH$	$CH_3 - CH(CH_3) - OH$
(٤)	**(٣)**
$CH_3 - C(CH_3)_2 - CH(OH) - CH_3$	$HO - CH_2 - CH_2 - CH(CH_2 - CH_2 - CH_3) - CH_3$

الحـــل

(١) 2- بروبانول. (٢) 1- بيوتانول. (٣) 3- ميثيل -1- هكسانول. (٤) 3،3- ثنائى ميثيل -2- بيوتانول.

الإيثانول (الكحول الإيثيلى)

يُعتبر **الإيثانول** أقدم مركب عضوى تم تحضيره صناعيًا، فقد حضره قدماء المصريين منذ أكثر من ثلاثة آلاف عام من تخمر المواد السكرية و النشوية.



إيثانول

الفراعنة أول من حضروا الإيثانول

تختلف طرق تحضير الإيثانول فى الصناعة عنها فى المعمل، كما يتضح من المخطط التالى :



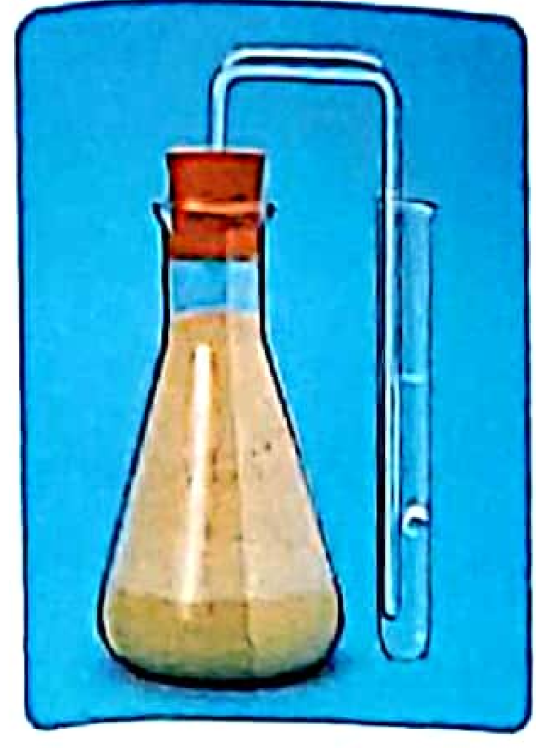
أولًا تحضير الإيثانول فى الصناعة

1 تحضير الإيثانول من التخمر الكحولى للمواد السكرية و النشوية

- **ينتج حوالى 20%** من الإيثانول على مستوى العالم من عمليات التخمر الكحولى للمواد السكرية والنشوية خاصةً فى البلدان التى تكثر فيها زراعات قصب السكر والبنجر والذرة.
- **يُحضر الإيثانول** فى مصر من المحلول السكرى المتبقى بعد استخلاص السكر من عصير القصب والذى يعرف **بالمولاس**.
- **تُجرى عملية التخمر** بإضافة الخميرة - التى تفرز إنزيم الزيميز - إلى المولاس (سكر السكروز) ويتم التفاعل **على خطوتين، هما :**



يُعرف المولاس بين عامة الناس باسم العسل الأسود


غاز CO_2 الناتج عن عملية التخمر الكحولى يعكر ماء الجير الرائق

الخطوة الأولى التحلل المائى لسكر السكروز فى وسط حامضى (H^+).

$$C_{12}H_{22}O_{11(aq)} + H_2O_{(l)} \xrightarrow[H^+]{hydrolysis} C_6H_{12}O_{6(aq)} + C_6H_{12}O_{6(aq)}$$

سكروز — جلوكوز — فركتوز

الخطوة الثانية تخمر الجلوكوز بواسطة إنزيم الزيميز إلى إيثانول وغاز ثانى أكسيد الكربون.

$$C_6H_{12}O_{6(aq)} \xrightarrow[zymase\ enzyme]{yeast} 2C_2H_5OH_{(l)} + 2CO_{2(g)}$$

جلوكوز — إيثانول

٢ تحضير الإيثانول بالهيدرة الحفزية للإيثين

- تُعتبر عملية **الهيدرة الحفزية للإيثين هى الطريقة الشائعة لتحضير الإيثانول**، وخاصةً فى معظم البلدان النفطية.
- حيث **يتم تكسير** المواد البترولية كبيرة السلسلة إلى مواد أصغر كغاز الإيثين، **ثم تتم عملية الهيدرة الحفزية** للإيثين فى وجود حمض الكبريتيك المخفف أو حمض الفوسفوريك كعامل حفاز.

$$\text{منتجات بترولية} \xrightarrow{cracking} C_2H_{4(g)} + H_2O_{(l)} \xrightarrow[110^\circ C]{dil\ H_2SO_4} C_2H_5OH_{(v)}$$

إيثين — إيثانول

- يعتبر الإيثانول من البتروكيماويات (الكيماويات التى تُصنع من البترول)، لأنه ينتج من الهيدرة الحفزية لغاز الإيثين الذى ينتج من تكسير المواد البترولية كبيرة السلسلة.

تحضير الكحولات الثانوية والثالثية بطريقة الهيدرة الحفزية للألكينات

- **يمكن تحضير الكحولات الثانوية** والثالثية بالهيدرة الحفزية للألكينات (عدا الإيثين)، **وتخضع** هذه التفاعلات **لقاعدة ماركونيكوف** «يرجى مراجعة القاعدة فى صفحة (٢٧٨)».

> الإيثين هو الألكين الوحيد الذى يعطى كحول أولى بالهيدرة الحفزية

- تحضير مركب 2– بروبانول (كحول ثانوى) من البروبين (ألكين غير متماثل).

$$CH_3-CH=CH_{2(g)} + H_2O_{(l)} \xrightarrow[110^\circ C]{H_2SO_4} CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_{3(l)}$$

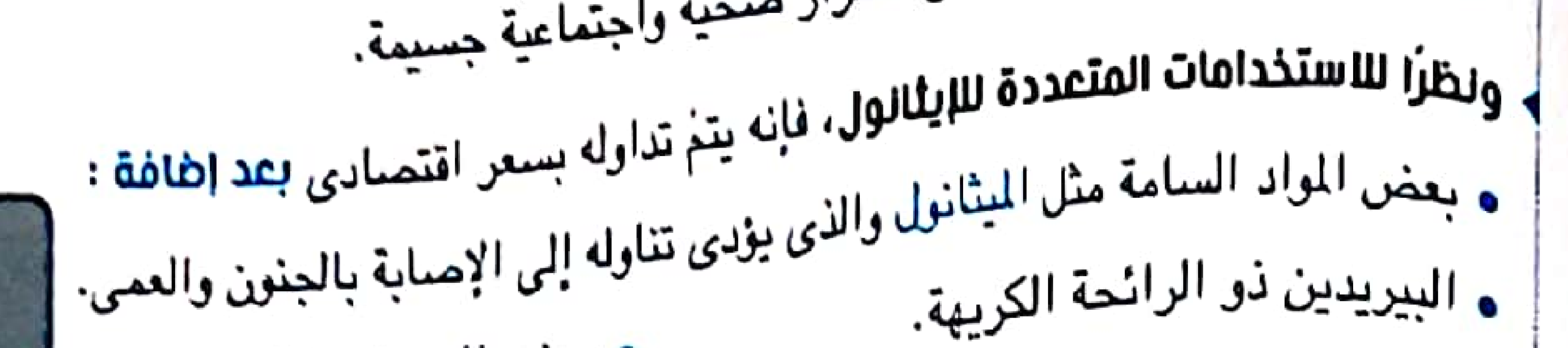
بروبين — 2– بروبانول

- تحضير مركب 2– ميثيل –2– بيوتانول (كحول ثالثى) من مركب 2– ميثيل –2– بيوتين (ألكين غير متماثل).

$$CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CH-CH_{3(l)} + H_2O_{(l)} \xrightarrow[110^\circ C]{H_2SO_4} CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}-CH_2-CH_{3(l)}$$

2– ميثيل –2– بيوتين — 2– ميثيل –2– بيوتانول

الكحول المحول (السبرتو الأحمر)



- تفرض ضريبة إنتاج عالية على الإيثانول النقى (تركيز 96%) فى المشروبات الكحولية لما لها من أضرار صحية واجتماعية جسيمة، وذلك للحد من تناوله.
- **ونظرًا للاستخدامات المتعددة للإيثانول**، فإنه يتمّ تداوله بسعر اقتصادى **بعد إضافة :**
  - بعض المواد السامة مثل الميثانول والذى يؤدى تناوله إلى الإصابة بالجنون والعمى.
  - البيريدين ذو الرائحة الكريهة.
  - بعض الصبغات لتلوينه.

وهذه الإضافات لا يمكن فصلها عن الإيثانول إلا بعمليات كيميائية معقدة، بجانب أن القانون يعاقب عليها.

- **ومن الكحولات غير النقية التى** تستخدم كوقود منزلى وفى بعض الصناعات الكيميائية الكحول المحول (السبرتو الأحمر) وهو يتكون من إيثانول (85%)، ميثانول (5%)، صبغات (1%)، لون و رائحة و ماء (9%).



يستخدم الكحول المحول كوقود

ثانيًا تحضير الإيثانول فى المعمل (الطريقة العامة)

- تُحضر الكحولات فى المعمل **بالتحلل المائى لهاليدات الألكيل فى وسط قلوى قوى** مثل هيدروكسيد البوتاسيوم KOH، حيث تحل مجموعة الهيدروكسيل محل شق الهاليد لتكوين الكحول المقابل.

$$R-X + KOH_{(aq)} \xrightarrow{\Delta} R-OH + KX$$

هاليد ألكيل — كحول

- **وترتب الهالوجينات حسب سهولة انتزاعها من هاليدات الألكيل، كالتالى :**

يود > بروم > كلور > فلور

> «أى أن يوديدات الألكيل أسهلها تحللًا»

- يفضل يوديد الألكيل عن كلوريد الألكيل فى تحضير الكحولات بالطريقة العامة، لأن التحلل المائى ليوديد الألكيل فى وسط قلوى قوى يكون أسهل مما لكلوريد الألكيل.

للإيضاح فقط

بزيادة العدد الذرى فى المجموعة 7A **يزداد** نصف القطر الذرى للهالوجين (X) **وتقل** السالبية الكهربية وبالتالى **تقل** قوة الرابطة C – X فى هاليد الألكيل **وهو ما يؤدى إلى** سهولة تحلله مائيًا فى الوسط القلوى

طاقة الرابطة (kcal/mol)	
110	CH_3-F
85	CH_3-Cl
70	CH_3-Br
57	CH_3-I

يزداد حجم ذرة الهالوجين ↓ — تقل قوة الرابطة ↓

ويمكن تحضير الكحولات الأولية والثانوية والثالثية بالطريقة العامة، كالتالى :

تحضير الإيثانول (كحول أولى) :

$$C_2H_5Br_{(l)} + KOH_{(aq)} \xrightarrow{\Delta} C_2H_5OH_{(aq)} + KBr_{(aq)}$$

بروموإيثان (بروميد الإيثيل) ← إيثانول

تحضير مركب 2- بروبانول (كحول ثانوى) :

$$CH_3-\underset{Br}{\overset{H}{C}}-CH_{3(l)} + KOH_{(aq)} \xrightarrow{\Delta} CH_3-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-CH_{3(aq)} + KBr_{(aq)}$$

2- بروموبروبان ← 2- بروبانول

تحضير مركب 2- ميثيل -2- بروبانول (كحول ثالثى) :

$$CH_3-\underset{Cl}{\overset{CH_3}{C}}-CH_{3(l)} + KOH_{(aq)} \xrightarrow{\Delta} CH_3-\underset{OH}{\overset{CH_3}{C}}-CH_{3(aq)} + KCl_{(aq)}$$

2- كلورو -2- ميثيل بروبان ← 2- ميثيل -2- بروبانول

؟ اكتب معادلات تحضير الكحولات الآتية من هاليدات الألكيل المناسبة :

(١) الميثانول.

$$CH_3Br_{(l)} + KOH_{(aq)} \xrightarrow{\Delta} CH_3OH_{(aq)} + KBr_{(aq)}$$

بروموميثان ← ميثانول

(٢) 2- بيوتانول

$$CH_3-CH_2-CHBr-CH_{3(l)} + KOH_{(aq)} \xrightarrow{\Delta} CH_3-CH_2-CHOH-CH_{3(aq)} + KBr_{(aq)}$$

2- بروموبيوتان ← 2- بيوتانول

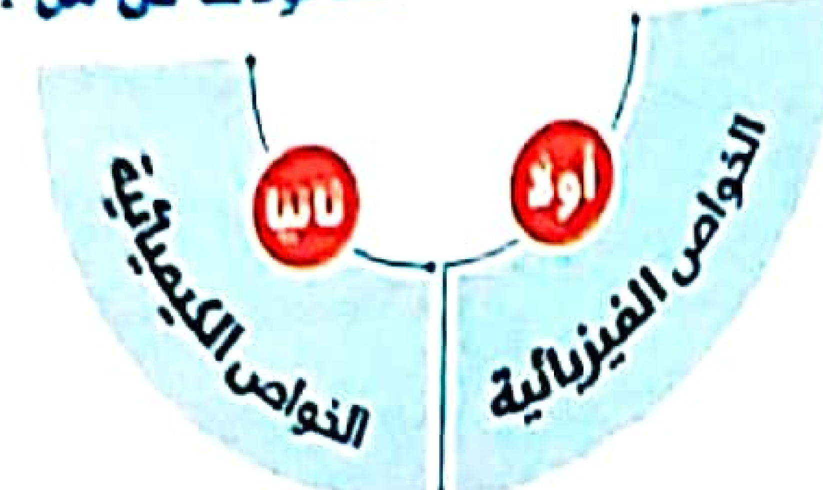
(٣) 2- ميثيل -2- بنتانول.

$$CH_3-\underset{Br}{\overset{CH_3}{C}}-C_3H_{7(l)} + KOH_{(aq)} \xrightarrow{\Delta} CH_3-\underset{OH}{\overset{CH_3}{C}}-C_3H_{7(aq)} + KBr_{(aq)}$$

2- برومو -2- ميثيل بنتان ← 2- ميثيل -2- بنتانول

الخواص العامة للكحولات

تتناول الخواص العامة للكحولات كل من :



أولاً الخواص الفيزيائية للكحولات

① **اللون :** الكحولات النقية مواد عديمة اللون.

② **التأثير على دليل عباد الشمس :** متعادلة التأثير.

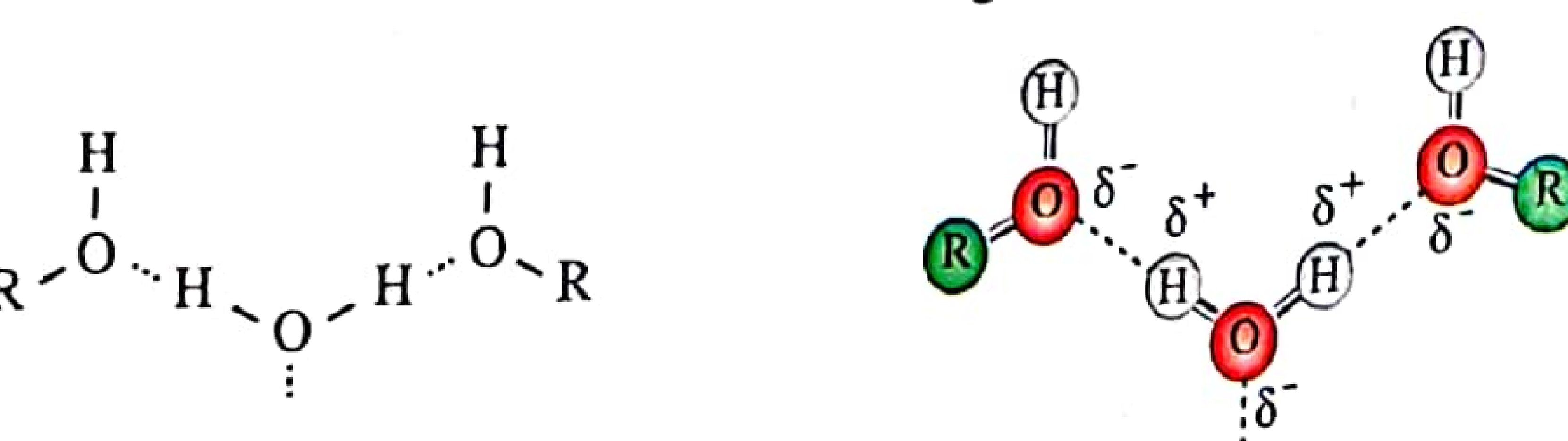
شاهد الفيديو

③ **الحالة الفيزيائية :**

- **المركبات الأولى :** سوائل خفيفة.
- **المركبات المتوسطة :** سوائل زيتية القوام.
- **المركبات العالية :** مواد صلبة ذات قوام شمعى.

④ **الذوبانية فى الماء :**

تتميز الأفراد الأولى من الكحولات عن الألكانات المقابلة لها بأنها تمتزج بالماء امتزاجًا تامًا، **وذلك لاحتوائها على** مجموعة الهيدروكسيل القطبية $(\overset{\delta-}{O}-\overset{\delta+}{H})$ والتى تعمل على تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئات الكحول وجزيئات الماء تتسبب فى ذوبانها تمامًا فى الماء.



الروابط الهيدروجينية بين جزيئات الكحول وجزيئات الماء

للإيضاح فقط

تقل ذوبانية الكحولات فى الماء بزيادة كتلها المولية، ويرجع ذلك لضعف تأثير الجزء القطبى من الجزىء بازدياد كتلة الجزء غير القطبى من الجزىء.

$$CH_3-(CH_2)_5-CH_2-OH$$

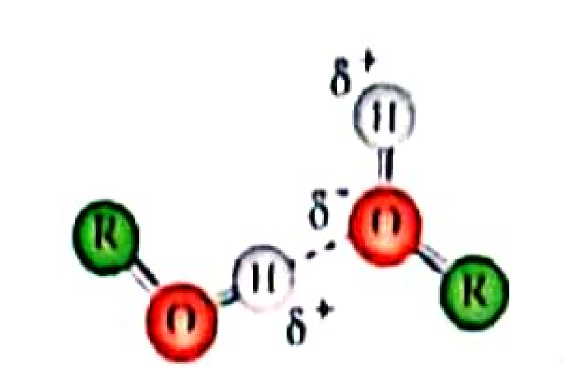
الجزء غير القطبى — الجزء القطبى

درجة الغليان :

تتميز الأفراد الثلاثة الأولى من الكحولات عن الألكانات المقابلة لها بارتفاع درجة غليانها، لاحتوائها على مجموعة الهيدروكسيل القطبية والتي تعمل على تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئات الكحول وبعضها مما يزيد من الطاقة اللازمة لفصل هذه الجزيئات عن بعضها، فترتفع درجة غليانها.

الكحول	درجة الغليان	الألكان المقابل	درجة الغليان
ميثانول	65°C	ميثان	-161°C
إيثانول	78.5°C	إيثان	-89°C
1- بروبانول	97.8°C	بروبان	-44°C

الجدول للإيضاح فقط

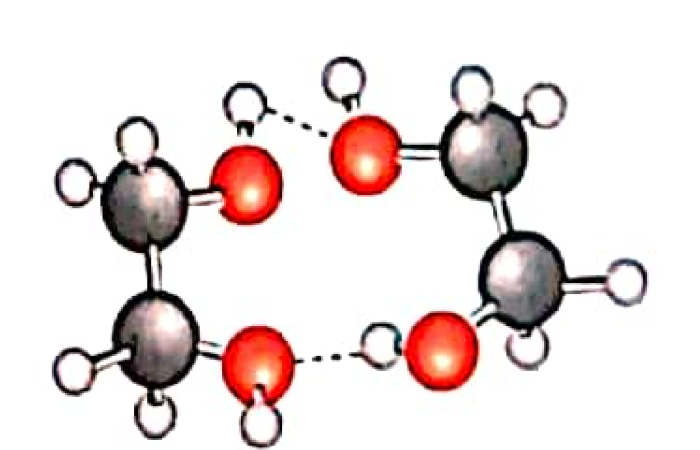


الروابط الهيدروجينية بين جزيئات الكحول وبعضها

وبشكل عام

- تؤدي **زيادة عدد مجموعات الهيدروكسيل** في جزيء الكحول **إلى زيادة ذوبانيته** في الماء، **وارتفاع درجة غليانه**، كما يتضح من الجدول المقابل :

الكحول	درجة الغليان
إيثانول C_2H_5OH	78.5°C
إيثيلين جليكول $C_2H_4(OH)_2$	197°C
جليسرول $C_3H_5(OH)_3$	290°C



يرتبط الجزيء الواحد من الإيثيلين جليكول بعدد 2 رابطة هيدروجينية مع الجزيء المجاور له

- **تطبيق** درجة غليان الجليسرول أعلى من درجة غليان الإيثيلين جليكول

لأن الجليسرول كحول ثلاثي الهيدروكسيل، بينما الإيثيلين جليكول كحول ثنائي الهيدروكسيل، وكلما زاد عدد مجموعات الهيدروكسيل في جزيء الكحول ازدادت قدرته على تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئاته وبعضها، مما يزيد من درجة غليانه.

ثانيا الخواص الكيميائية للكحولات

تصنف التفاعلات الكيميائية للكحولات، كما يتضح من المخطط التالي :

تفاعلات الكحولات

1. تفاعلات خاصة بذرة هيدروجين مجموعة الهيدروكسيل
2. تفاعلات خاصة بمجموعة الهيدروكسيل
3. تفاعلات خاصة بمجموعة الكاربينول
4. تفاعلات تشمل الجزيء كله

1 تفاعلات الكحولات الخاصة بذرة هيدروجين مجموعة الهيدروكسيل

تتضمن هذه التفاعلات كل من :

- أ حامضية الكحولات
- ب تكوين الإستر

أ حامضية الكحولات

- **رغم أن الكحولات مواد متعادلة، إلا أنه تظهر لها صفة حامضية ضعيفة جدًا، لأن** زوج الإلكترونات الذي يربط ذرة الهيدروجين بذرة الأكسجين في مجموعة الهيدروكسيل (O – H) القطبية يزاح أكثر ناحية ذرة الأكسجين (الأكثر سالبية) مما يضعف الرابطة التساهمية بين الهيدروجين والأكسجين، فيسهل كسرها، وبالتالي خروج أيون H^+

- **ويظهر ضعف الصفة الحامضية للكحولات في** عدم تفاعلها مع القلويات القوية مثل هيدروكسيد البوتاسيوم KOH، إلا أنها تتفاعل مع **الفلزات النشطة، مثل** البوتاسيوم K والصوديوم Na، حيث تحل هذه الفلزات محل ذرة هيدروجين مجموعة الهيدروكسيل.

$$2ROH + 2Na \longrightarrow 2RONa + H_2$$

كحول ← ألكوكسيد صوديوم

الماغنسيوم من الفلزات التي لا تتفاعل مع الإيثانول

- **تطبيق** تفاعل الميثانول مع البوتاسيوم

$$2CH_3OH_{(l)} + 2K_{(s)} \longrightarrow 2CH_3OK_{(s)} + H_{2(g)}$$

ميثانول ← ميثوكسيد البوتاسيوم

نشاط عملى : حامضية الإيثانول

المواد و الأدوات المستخدمة

- أنبوبة اختبار سعة 10 mL
- قطعة صوديوم فى حجم الحمصة.
- إيثانول.

الخطوات

1. ضع 5 mL من الإيثانول فى أنبوبة الاختبار.
2. ضع قطعة الصوديوم بحرص فى أنبوبة الاختبار، مع سد فوهة الأنبوبة بإصبع الإبهام ... **ماذا تلاحظ ؟**
3. قرب عود ثقاب مشتعل من فوهة الأنبوبة بحذر ... **ماذا تلاحظ ؟**

الملاحظة

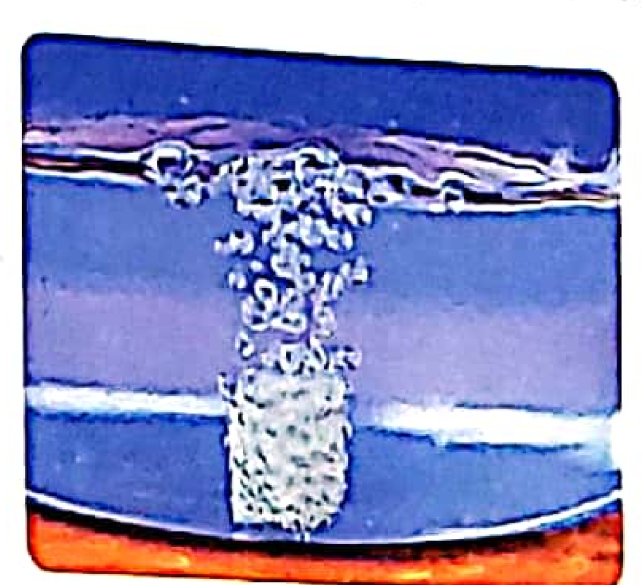
- يشاهد تصاعد فقاعات غازية فى الأنبوبة.
- يُسمع صوت فرقعة مميزة.

الاستنتاج

يحل الصوديوم محل هيدروجين مجموعة هيدروكسيل الإيثانول مكونًا إيثوكسيد الصوديوم مع تصاعد غاز الهيدروجين فى صورة فقاعات غازية تشتعل بفرقعة عند تقريب عود ثقاب مشتعل إليه.

$$2C_2H_5OH_{(l)} + 2Na_{(s)} \longrightarrow 2C_2H_5ONa_{(s)} + H_{2(g)}$$

(إيثانول) ← (إيثوكسيد الصوديوم)



تصاعد فقاعات من غاز الهيدروجين عند تفاعل الصوديوم مع الإيثانول

ملحوظات

- عند تبخير محلول **إيثوكسيد الصوديوم** يترسب إيثوكسيد الصوديوم فى صورة مادة صلبة بيضاء اللون.
- مادة **إيثوكسيد الصوديوم** قابلة للتميؤ (التحلل المائى) إلى **إيثانول** و **هيدروكسيد صوديوم**.

$$C_2H_5ONa_{(s)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow C_2H_5OH_{(aq)} + NaOH_{(aq)}$$

(إيثوكسيد الصوديوم) ← (إيثانول)

(ب) تكوين الإستر

تتفاعل الكحولات مع الأحماض الكربوكسيلية لتكوين الإسترات

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + HO-R' \rightleftharpoons R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-R' + H_2O$$

حمض كربوكسيلى + كحول ⇌ إستر + ماء

الماء الناتج من هذا التفاعل مصدره :

- **ذرة هيدروجين** مجموعة الهيدروكسيل من جزىء **الكحول**.
- **مجموعة هيدروكسيل** مجموعة الكربوكسيل من جزىء **الحمض الكربوكسيلى**.

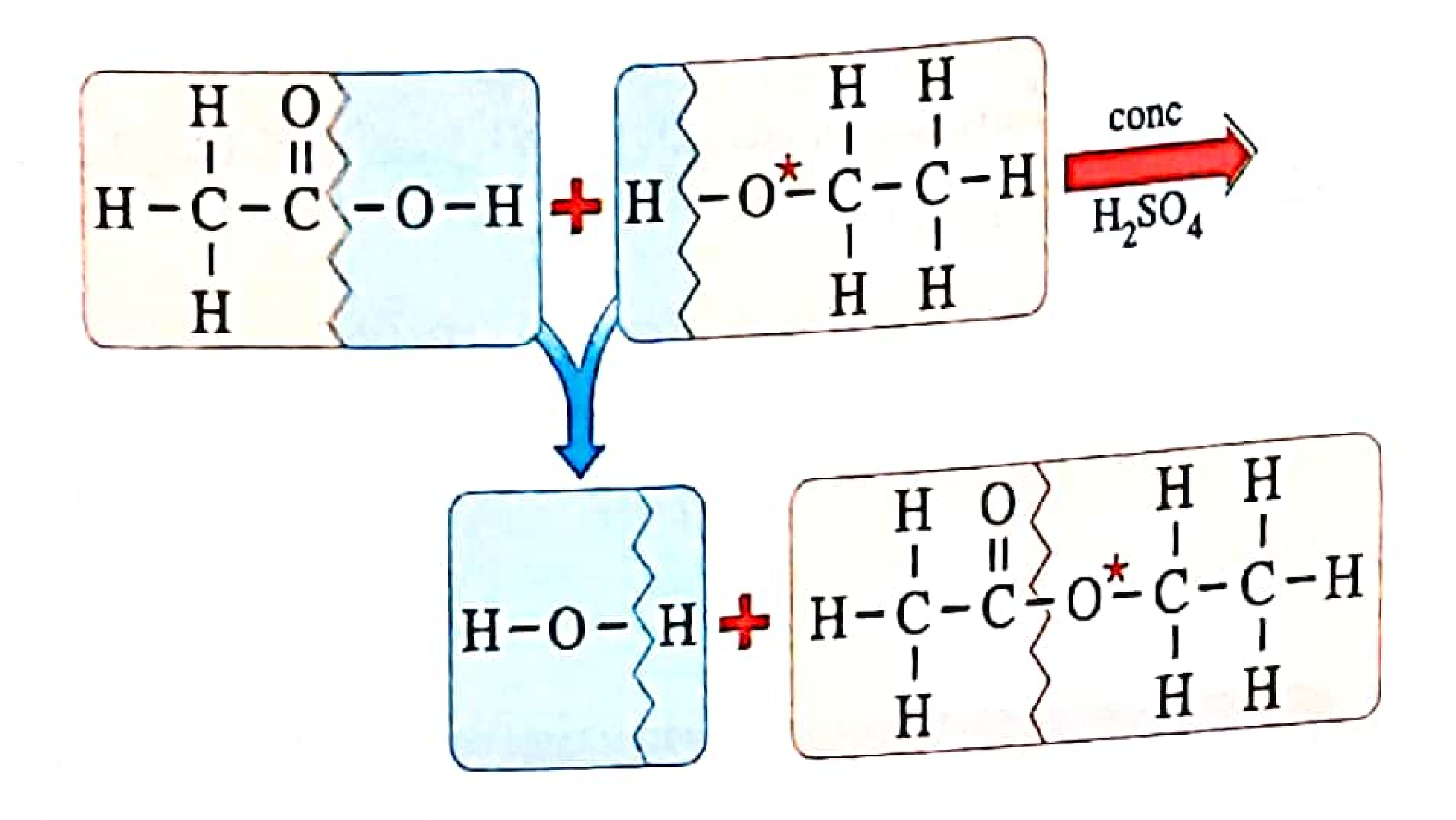
تطبيق

تفاعل الكحول الإيثيلى (الإيثانول) مع حمض الأسيتيك (حمض الإيثانويك)

$$CH_3COOH_{(l)} + C_2H_5OH_{(l)} \xrightarrow[H_2SO_4]{conc} CH_3COOC_2H_{5(aq)} + H_2O_{(l)}$$

حمض الأسيتيك + كحول إيثيلى ← إستر أسيتات الإيثيل

كيف أمكن إثبات أن أكسجين الماء الناتج من عملية الأسترة مصدره الحمض وليس الكحول ؟



- عند معالجة الإيثانول الذى يحتوى على نظير الأكسجين الثقيل ($^{18}O^*$)، بحمض الإيثانويك الذى يحتوى على نظير الأكسجين العادى (^{16}O)، وُجد أن أكسجين الماء الناتج هو ^{16}O وليس ^{18}O

ملحوظة

يضاف حمض الكبريتيك المركز عند تفاعل الكحولات مع الأحماض الكربوكسيلية لتكوين الإسترات، للتخلص من الماء الناتج وبالتالى منع التفاعل العكسى وزيادة معدل التفاعل الطردى (اتجاه تكوين الإستر).

٢ تفاعلات الكحولات الخاصة بمجموعة الهيدروكسيل (قاعدية الكحولات)

تتفاعل الكحولات بسهولة مع الأحماض الهالوجينية (HX)

حيث يحل الهالوجين محل مجموعة الهيدروكسيل مكونًا هاليد الكيل وماء

$$ROH + HX \longrightarrow RX + H_2O$$

كحول (الكانول) + حمض هالوجينى (هاليد هيدروجين) ← هاليد الكيل (هالوالكان) + H_2O

تطبيق

تفاعل الإيثانول مع حمض الهيدروكلوريك المركز

- يتفاعل الإيثانول مع حمض الهيدروكلوريك المركز فى وجود كلوريد الخارصين كعامل حفاز، مكونًا كلوريد الإيثيل.

$$C_2H_5OH_{(l)} + HCl_{(l)} \xrightarrow{ZnCl_2} C_2H_5Cl_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

كحول إيثيلى (إيثانول) ← كلوريد الإيثيل (كلورإيثان)

أداء ذاتى

وضح بالمعادلات الرمزية كيفية تحويل الإيثانول إلى كلوريد إيثيل والعكس.

....

....

....

٣ تفاعلات الكحولات الخاصة بمجموعة الكاربينول (أكسدة الكحولات)

- تتأكسد الكحولات بفعل العوامل المؤكسدة، مثل :
  - **ثانى كرومات البوتاسيوم** المحمضة بحمض الكبريتيك المركز.
  - **برمنجنات البوتاسيوم** المحمضة بحمض الكبريتيك المركز.
- **يتركز فعل العامل المؤكسد على ذرات الهيدروجين** المتصلة بمجموعة الكاربينول، **حيث يحولها إلى مجموعات هيدروكسيل.**
- **يختلف ناتج** أكسدة الكحول **باختلاف نوعه** (أولى أو ثانوى).

أكسدة الكحولات الأولية

- نظرًا لاتصال مجموعة الكاربينول فى الكحولات الأولية بذرتى هيدروجين، **فإن عملية الأكسدة تتم على خطوتين، هما :**

> تتصل مجموعة الكاربينول فى **الكحولات الأولية بذرتى هيدروجين**
> $R-CH_2-OH$

الخطوة الأولى تتأكسد إحدى ذرتى هيدروجين مجموعة الكاربينول فيتكون مركب غير ثابت يفقد جزىء ماء متحولًا إلى **الدهيد** (مركب ثابت).

> **اتصال** مجموعتى هيدروكسيل **بذرة كربون واحدة** يجعل المركب **غير ثابت**

$$R-CH_2-OH \xrightarrow{[O]} \left[R-CH(OH)-OH\right] \xrightarrow{-H_2O} R-CHO$$

كحول أولى ← (مركب غير ثابت) ← ألدهيد

الخطوة الثانية تتأكسد ذرة الهيدروجين الأخرى ليتكون **حمض كربوكسيلى**

$$R-CHO \xrightarrow{[O]} R-COOH$$

ألدهيد ← حمض كربوكسيلى

- **ويمكن إجمال ما سبق فى المخطط التالى :**

كحول أولى ⇄ (أكسدة / اختزال) ألدهيد ⇄ (أكسدة / اختزال) حمض عضوى (كربوكسيلى)

تطبيق الأكسدة المستمرة للإيثانول.

$$CH_3CH_2OH_{(l)} \xrightarrow{[O]} \left[CH_3-CH(OH)-OH\right] \xrightarrow{-H_2O} CH_3CHO_{(l)} \xrightarrow{[O]} CH_3COOH_{(l)}$$

إيثانول (كحول إيثيلى) ← (مركب غير ثابت) ← إيثانال (أسيتالدهيد) ← حمض إيثانويك (حمض الأسيتيك)

أداء ذاتى

وضح بمعادلة رمزية كيفية الحصول على مركب يحتوى على المجموعة الوظيفية (COOH –) من مركب يحتوى على المجموعة الوظيفية (OH –).

....

....

نشاط عملى • أكسدة الإيثانول

الأدوات و المواد المستخدمة

- أنبوبة اختبار سعة 10 mL
- حمام مائى.
- إيثانول.
- محلول ثانى كرومات البوتاسيوم المحمضة بحمض الكبريتيك المركز (محلول برتقالى اللون).

الخطوات

1. ضع 3 mL من الإيثانول فى أنبوبة الاختبار.
2. أضف إلى الإيثانول كمية مماثلة من محلول ثانى كرومات البوتاسيوم المحمضة بحمض الكبريتيك المركز.
3. سخن خليط التفاعل فى الحمام المائى لمدة 10 min ... **ماذا تلاحظ ؟**

الملاحظات

- تغير لون المحلول من البرتقالى إلى الأخضر.
- تصاعد رائحة الخل من خليط التفاعل.

الاستنتاج

يتأكسد الإيثانول بفعل محلول ثانى كرومات البوتاسيوم المحمضة بحمض الكبريتيك المركز إلى حمض الإيثانويك المميز برائحة الخل.

يتحول اللون من البرتقالى إلى الأخضر بعد التسخين فى الحمام المائى

ملحوظة

عند تكرار النشاط السابق مع تغيير العامل المؤكسد بمحلول برمنجنات البوتاسيوم المحمضة بحمض الكبريتيك المركز، يلاحظ زوال لون البرمنجنات البنفسجى

يزول لون البرمنجنات البنفسجى بعد التسخين فى الحمام المائى

الكشف عن تعاطى السائقين للكحوليات

- يستخدم تفاعل أكسدة الإيثانول بمحلول ثانى كرومات البوتاسيوم المحمضة بحمض الكبريتيك المركز فى الكشف عن تعاطى السائقين للمشروبات الكحولية، كالتالى :

هواء زفير السائق
أنبوبة بها مادة سيليكاجل مشبعة بمحلول ثانى كرومات البوتاسيوم البرتقالى
البالون الممتلئ بهواء الزفير

اختبار الكشف عن تعاطى المشروبات الكحولية

- يسمح للسائق بنفخ بالون من خلال أنبوبة بها مادة سيليكاجل مشبعة بمحلول ثانى كرومات البوتاسيوم المحمضة بحمض الكبريتيك المركز.
- يترك البالون ليخرج منه هواء زفير السائق من خلال الأنبوبة، فإذا كان السائق من متعاطى الكحوليات (الخمور)، يتغير لون ثانى كرومات البوتاسيوم داخل الأنبوبة من اللون البرتقالى إلى اللون الأخضر.

أكسدة الكحولات الثانوية

- نظراً لاتصال مجموعة الكاربينول فى الكحولات الثانوية بذرة هيدروجين واحدة، فإن عملية الأكسدة تتم على خطوة واحدة مكونة كيتون.

$$\underset{\text{كحول ثانوى}}{R-CH(OH)-R} \xrightarrow{[O]} \underset{\text{(مركب غير ثابت)}}{\left[R-C(OH)_2-R\right]} \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{كيتون}}{R-CO-R}$$

تتصل مجموعة الكاربينول فى الكحولات الثانوية بذرة هيدروجين واحدة

$$R-CH(OH)-R$$

كحول ثانوى ← (أكسدة) ← كيتون

تطبيق • أكسدة مركب 2- بروبانول (كحول ثانوى).

$$\underset{\text{2- بروبانول (كحول أيزوبروبيلى)}}{CH_3-CH(OH)-CH_{3(l)}} \xrightarrow{[O]} \underset{\text{(مركب غير ثابت)}}{\left[CH_3-C(OH)_2-CH_3\right]} \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{بروبانون (أسيتون)}}{CH_3-CO-CH_{3(l)}}$$

أداء ذاتي

وضح بمعادلة رمزية كيفية الحصول على مركب يحتوى على المجموعة $(\rangle C=O)$ من مركب يحتوى على المجموعة $(\rangle CHOH)$.

....

....

ملحوظة



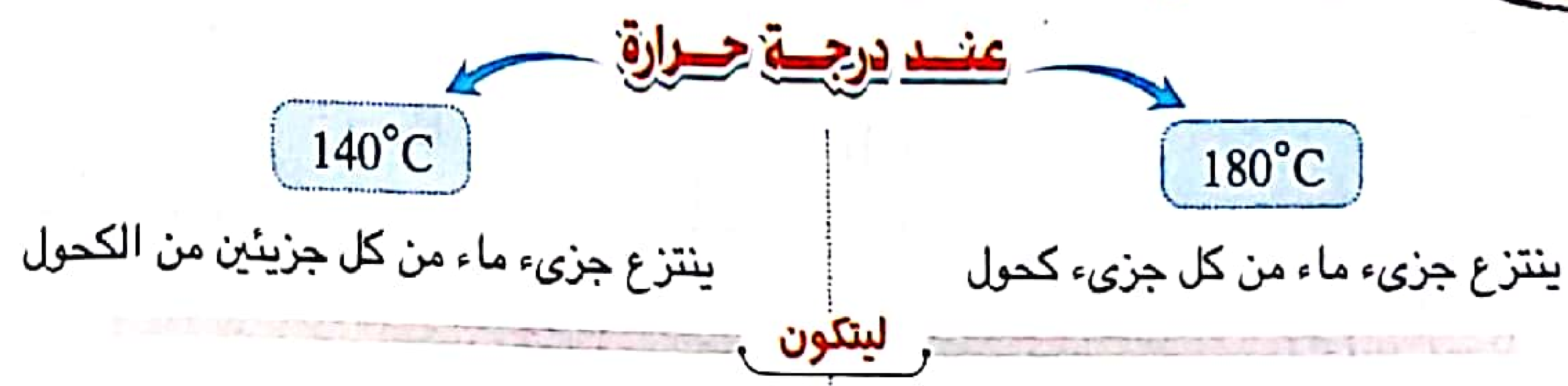
لا تتأكسد الكحولات الثالثية بالعوامل المؤكسدة العادية،

لعدم ارتباط مجموعة الكاربينول فى الكحولات الثالثية بذرات هيدروجين

٤ تفاعلات الكحولات الخاصة بالجزىء كله (تفاعل نزع جزىء ماء من الكحول)

- **تتفاعـل الكحولات مع حمض الكبريتيك المركز، ويتوقف ناتج التفاعل على :**
  - عدد جزيئات الكحول المتفاعلة.
  - درجة حرارة التفاعل.

- **تطبيق** تفاعل الإيثانول مع حمض الكبريتيك المركز.



جزىء إيثين

$$C_2H_5OH_{(l)} \xrightarrow[180^\circ C]{conc\ H_2SO_4} C_2H_{4(g)} + H_2O_{(v)}$$

إيثانول → إيثين

جزىء إثير ثنائى الإيثيل

$$2C_2H_5OH_{(l)} \xrightarrow[140^\circ C]{conc\ H_2SO_4} C_2H_5OC_2H_{5(g)} + H_2O_{(v)}$$

إيثانول → إثير ثنائى الإيثيل

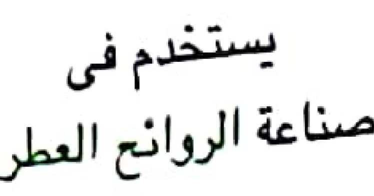
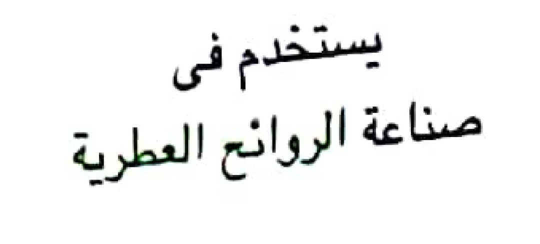
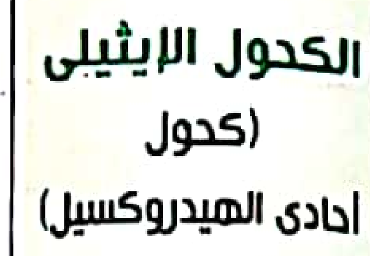
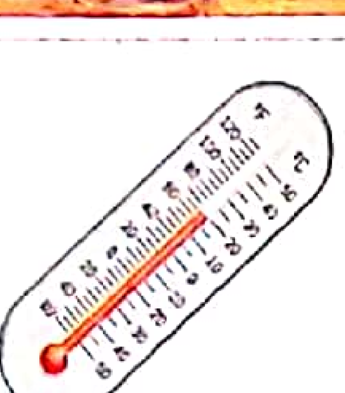
أداء ذاتي

اكتب المعادلة الرمزية الدالة على تفاعل الإيثانول مع حمض الكبريتيك المركز عند درجة حرارة 80°C

....

الأهمية الاقتصادية للكحولات

نستعرض الأهمية الاقتصادية لثلاثة مركبات مختلفة من الكحولات تبعًا لعدد مجموعات الهيدروكسيل فيها، كالتالى :

الكحول	الأهمية الاقتصادية	
الكحول الإيثيلى (كحول أحادى الهيدروكسيل)	يستخدم كمذيب للمركبات العضوية مثل الزيوت والدهون وفى الصناعات الكيميائية مثل صناعة الأدوية والطلاء والورنيش	
	يستخدم فى محاليل تعقيم الفم والأسنان عن طريق المضمضة كمادة مطهرة، لقدرته على قتل الميكروبات	
	يستخدم فى صناعة الروائح العطرية	  
	يستخدم كوقود للسيارات - بعد خلطه بالجازولين - فى بعض البلدان كالبرازيل	
	يدخل فى تكوين الكحول المحول الذى يستخدم كوقود منزلى وفى بعض الصناعات الكيميائية	
	تملأ به الترمومترات التى تقيس درجات الحرارة المنخفضة (حتى −50°C) وذلك لانخفاض درجة تجمده (−110.5°C)	

- **يستخدم الإيثانول فى صناعة المشروبات الكحولية (الخمور)، ولهذه المشروبات أضرار جسيمة على صحة الإنسان، مثل :**
  - تليف الكبد.
  - سرطان المعدة والمرىء.

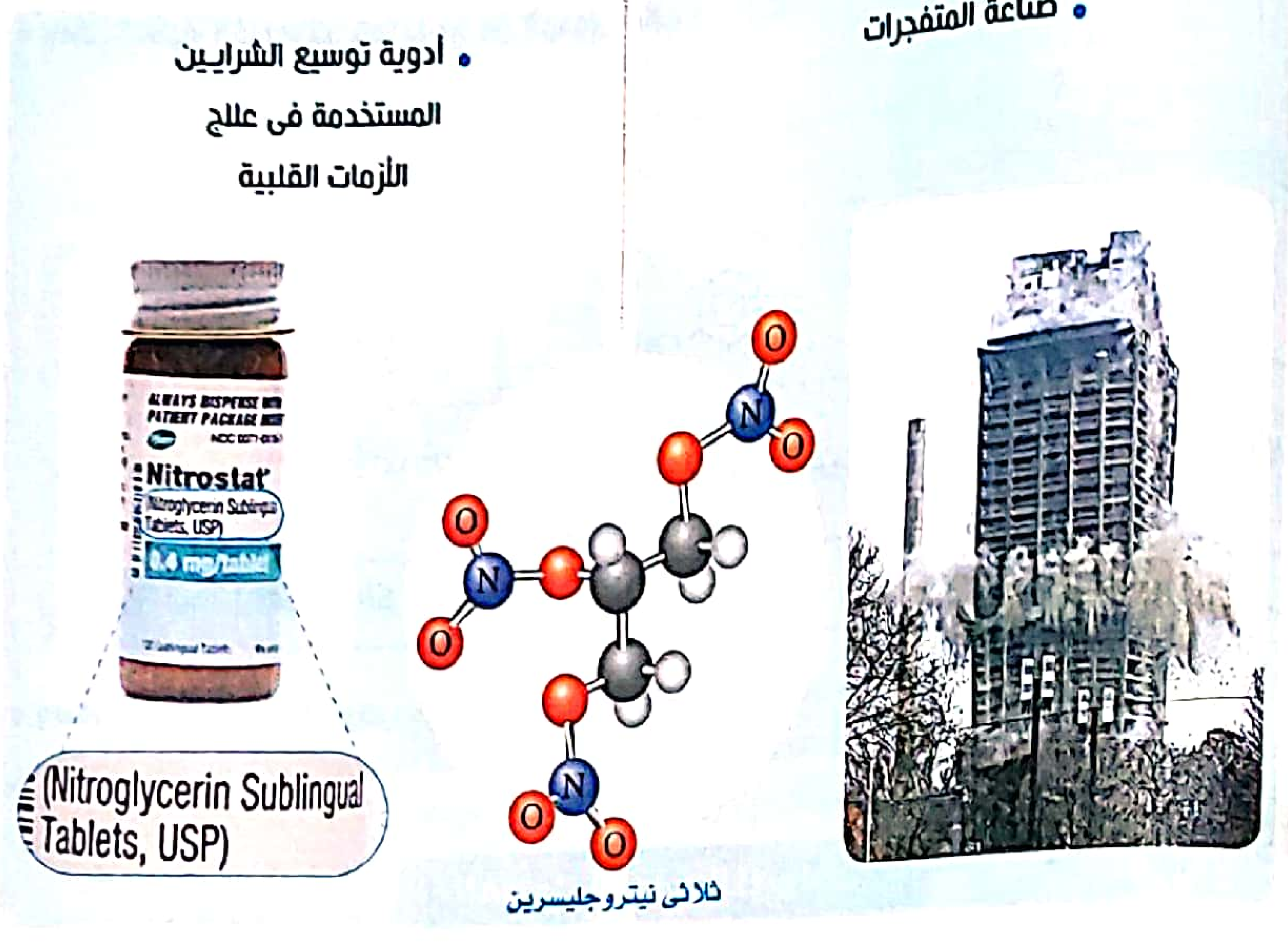


الكحول	الأهمية الاقتصادية
الإيثلين جليكول (1، 2–ثنائى هيدروكسى إيثان) (كحول ثنائى الهيدروكسيل)	يستخدم فى مبردات السيارات فى المناطق الباردة كمادة مانعة للتجمد
	يستخدم فى سوائل الفرامل الهيدروليكية وأحبار الأقلام الجافة وأحبار الطباعة، للزوجته العالية
	يستخدم فى تحضير ألياف الداكرون
	يستخدم فى تحضير البوليمر المعروف باسم بولى إيثيلين جليكول (PEG) الذى يدخل فى صناعة أفلام التصوير و شرائط التسجيل
الجليسرول (1، 2، 3–ثلاثى هيدروكسى بروبان) (كحول ثلاثى الهيدروكسيل)	يستخدم كمادة مرطبة للجلد فى مستحضرات التجميل والكريمات
	يدخل فى صناعة النسيج، لأنه يكسب الأقمشة المرونة والنعومة

• نيترة الجليسرول بواسطة خليط من حمضى النيتريك و الكبريتيك المركزين تعطى مركب ثلاثى نيتروجليسرين (نيتروجليسرول).

$$\begin{matrix} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-OH_{(l)} \end{matrix} + 3HNO_{3(l)} \xrightarrow[\Delta]{conc\ H_2SO_4} \begin{matrix} CH_2-ONO_2 \\ | \\ CH-ONO_2 \\ | \\ CH_2-ONO_{2(l)} \end{matrix} + 3H_2O_{(v)}$$

جليسرول ($3HO-NO_2$) ثلاثى نيتروجليسرين



يستخدم مركب ثلاثى نيتروجليسرين فى :

- صناعة المتفجرات
- أدوية توسيع الشرايين المستخدمة فى علاج الأزمات القلبية

ثلاثى نيتروجليسرين



أداء ذاتي

اذكر أنواع مجموعات الكاربينول الموجودة فى الجليسرول،

وما ناتج أكسدة هذه المجموعات ؟

....

....

....

الفينـــولات

تعتبر الفينولات مشتقات هيدروكربونية أروماتية تتصل فيها مجموعة هيدروكسيل أو أكثر مباشرةً بذرات كربون حلقة البنزين.

تصنيف الفينولات

يمكن تصنيف الفينولات، كما يتضح من الجدول التالى :

	فينولات أحادية الهيدروكسيل	فينولات ثنائية الهيدروكسيل	فينولات ثلاثية الهيدروكسيل
مثـــل	(حلقة بنزين بها OH)	(حلقة بنزين بها OH، OH)	(حلقة بنزين بها OH، OH، OH)
تسمية الأيوباك	• هيدروكسى بنزين. • فينول.	1،2– ثنائى هيدروكسى بنزين	1،2،3– ثلاثى هيدروكسى بنزين
تسميات أخرى	حمض الكربوليك	كاتيكول	بيروجالول

وسوف نتناول بالدراسة مركب الفينول كمثال للفينولات.

الفينول (حمض الكربوليك)

الفينول مركب عضوى له أهمية صناعية كبيرة، لاستخدامه كمادة أولية فى تحضير كثير من المنتجات، مثل :

- البوليمرات.
- الأصباغ.
- المطهرات.
- حمض البكريك.
- مستحضرات السلسليك (كالأسبرين).

الفينول

طرق تحضير الفينول

١ من قطران الفحم

يُحضر الفينول بالتقطير التجزيئى لقطران الفحم.

٢ التحلل المائى للمركبات الهالوجينية الأروماتية فى وسط قلوى

يُحضر الفينول بالتحلل المائى لمركب كلوروبنزين فى وسط قلوى فى درجة حرارة مرتفعة 300°C وتحت ضغط عال 300 atm

$$C_6H_5Cl_{(l)} + NaOH_{(aq)} \xrightarrow[300\,atm]{300^\circ C} C_6H_5OH_{(v)} + NaCl_{(aq)}$$

كلوروبنزين — فينول

أداء ذاتى

(١) وضح بالمعادلات الرمزية كيفية الحصول على الفينول من بنزوات الصوديوم.

....

....

....

....

....

(٢) رتب الخطوات الآتية للحصول على الفينول من كربيد الكالسيوم :

- تحلل مائى فى وسط قلوى.
- هلجنة.
- تنقيط ماء.
- بلمرة حلقية.

....

الخواص العامة للفينول

تتناول الخواص العامة للفينول كل من :



أولاً الخواص الفيزيائية للفينول


بللورات الفينول الصلبة وردية اللون

١ الحالة الفيزيائية : مادة صلبة كاوية للجلد.

٢ الرائحة : ذو رائحة نفاذة مميزة.

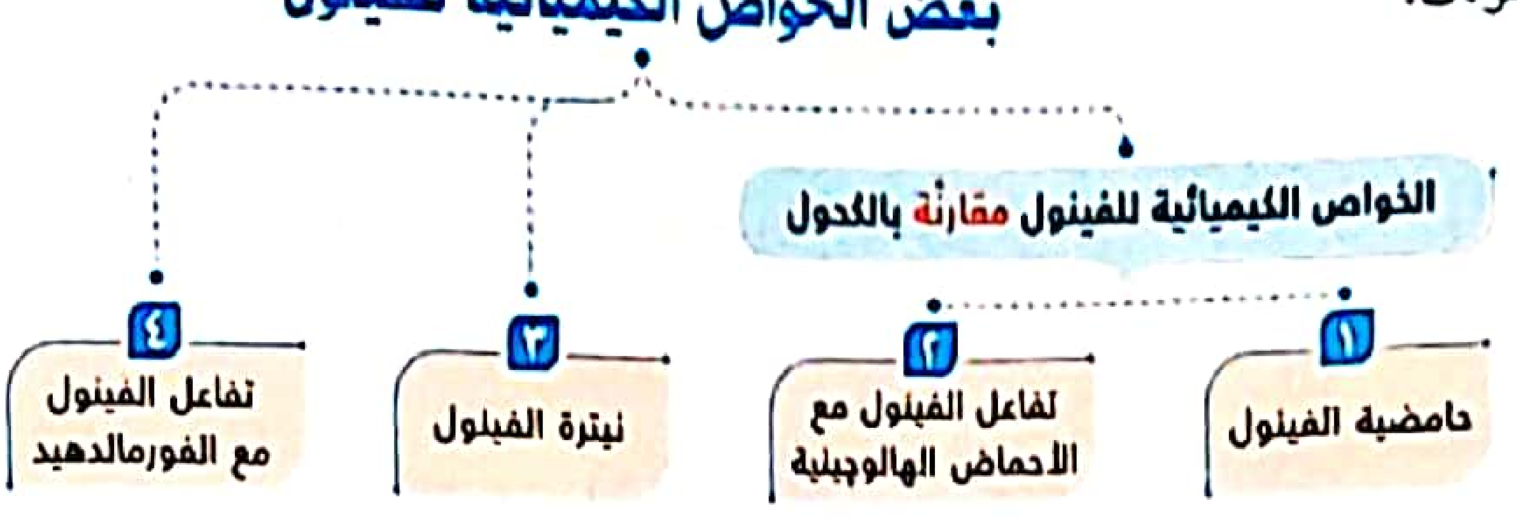
٣ درجة الانصهار : ينصهر الفينول عند 43°C

٤ الذوبان فى الماء : شحيح الذوبان فى الماء، ويزداد ذوبانه برفع درجة الحرارة، ويمتزج تمامًا بالماء عند 65°C

ثانيًا الخواص الكيميائية للفينول

يسلك الفينول مسلك الكحولات فى بعض التفاعلات الكيميائية، إلا أن بعض تفاعلاته تختلف تمامًا عن تفاعلات الكحولات.

بعض الخواص الكيميائية للفينول



١ حامضية الفينول مقارنة بحامضية الكحول

شاهد الفيديو

- **يتشابه** الفينول **مع** الكحول **فى احتواء** كل منهما **على مجموعة الهيدروكسيل** $(-OH)$
- **وقطبية الرابطة** $(\overset{\delta-}{O}-\overset{\delta+}{H})$ تكسب كلًا من الفينول **و** الكحول **صفة حامضية تظهر فى** تفاعلها مع الفلزات القوية مثل الصوديوم وتصاعد غاز الهيدروجين.

$$2\,C_6H_5OH + 2Na \longrightarrow 2\,C_6H_5ONa + H_2$$

فينول → فينات الصوديوم (فينوكسيد الصوديوم)

$$2C_2H_5OH + 2Na \longrightarrow 2C_2H_5ONa + H_2$$

إيثانول → إيثوكسيد الصوديوم

> قيم pH لمحاليل الفينول المختلفة أقل من 7 (تتراوح ما بين 5 : 6)

- **حامضية الفينول** – رغم ضعفها – **أقوى من** حامضية الكحول، **لأن** حلقة البنزين فى الفينول، تزيد من طول الرابطة $(O-H)$ وتضعفها، وبالتالى يسهل انفصال أيون الهيدروجين، لذا **يعتبر الفينول حمض** ويسمى **بحمض الكربوليك ويستدل على قوة حامضية** الفينول **مقارنة** بحامضية الكحول، **من** قدرة الفينول على التفاعل مع القواعد القوية مثل هيدروكسيد الصوديوم وهو ما لا يقدر عليه الكحول.

$$C_6H_5OH + NaOH \longrightarrow C_6H_5ONa + H_2O$$

فينول → فينات الصوديوم

ويمكن تلخيص ما سبق فى الجدول التالى :

التفاعل مع	الفينول $Ar-OH$	الكحول $R-OH$
الصوديوم	$Ar-ONa + H_2$	$R-ONa + H_2$
هيدروكسيد الصوديوم	$Ar-ONa + H_2O$	لا يحدث تفاعل

أداء ذاتى

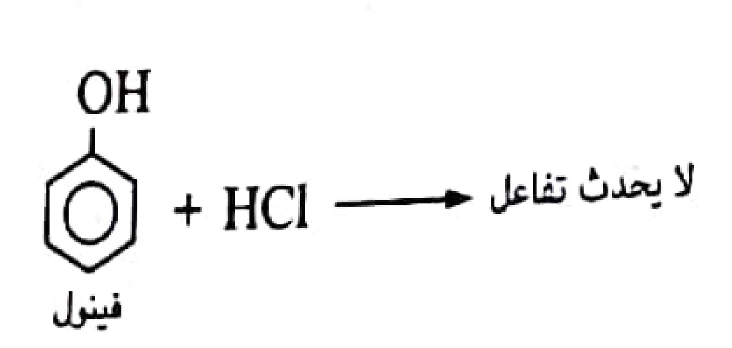
رتب المواد الآتية تصاعديًا تبعًا لقيمة pOH لمحاليلها المائية :

- فينوكسيد الصوديوم.
- الفينول.
- أسيتات الأمونيوم.

....

٢ تفاعل الفينول مع الأحماض الهالوجينية

- **لا يتفاعل** الفينول **مع** الأحماض الهالوجينية – كحمض الهيدروكلوريك – على عكس الكحول، **لأن** اتصال مجموعة الهيدروكسيل بحلقة البنزين فى الفينول يؤدى إلى قصر الرابطة $(C-O)$ بين ذرة كربون حلقة البنزين وذرة أكسجين مجموعة الهيدروكسيل، مما يزيد من قوتها، لذا لا يمكن نزع مجموعة الهيدروكسيل من الفينول عند إضافة الأحماض الهالوجينية إليها بعكس الكحول.



طول الرابطة (C – O) فى الفينول أقصر مما فى الميثانول

(للإيضاح فقط)

$$C_6H_5OH + HCl \longrightarrow \text{لا يحدث تفاعل}$$

فينول

$$C_2H_5OH_{(l)} + HCl_{(l)} \xrightarrow{ZnCl_2} C_2H_5Cl_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

إيثانول → كلوريد الإيثيل

٣ نيترة الفينول

- يتفاعل الفينول مع حمض النيتريك المركز فى وجود حمض الكبريتيك المركز مكونًا مركب ثلاثى نيتروفينول والمعروف تجاريًا باسم **حمض البكريك**.



جزىء حمض البكريك (6،4،2 - ثلاثى نيتروفينول)

$$C_6H_5OH_{(l)} + 3HNO_{3(l)} \xrightarrow[H_2SO_4]{conc} C_6H_2(NO_2)_3OH_{(s)} + 3H_2O_{(l)}$$

فينول — ثلاثى نيتروفينول (حمض البكريك)

أهمية حمض البكريك

1. يستخدم كمادة متفجرة.
2. يستخدم كمادة مطهرة لعلاج الحروق وهو يصبغ الجلد **باللون الأصفر** ولا تسهل إزالته ويبقى عدة أيام إلى أن تتجدد طبقة الجلد الخارجية (البشرة).

حمض البكريك يدخل فى التركيب الكيميائى لمنقار طائر النورس وهو المسئول عن اصفرار لونه

البلمرة بالتكاثف

- سبق لك فى الدرس الرابع دراسة طريقتين أساسيتين لعملية البلمرة وهما البلمرة بالإضافة والبلمرة بالتكاثف.
- وتُعرف البوليمرات الناتجة من عملية البلمرة بالتكاثف باسم **بوليمرات التكاثف** وهى بوليمرات مشتركة تنتج عادةً من ارتباط نوعين من المونومر مع فقد جزىء بسيط مثل الماء.

> الجزىء البسيط الذى يُفقد أثناء تكوين البوليمر المشترك ليس بالضرورة أن يكون جزىء ماء، فقد يكون جزىء ميثانول أو غيره

- ويعبر عن تكوين **البوليمر المشترك** الناتج من عملية البلمرة بالتكاثف بالمعادلة التالية :

$$n\,a-\square-a + n\,b-\square-b \longrightarrow [-\square-\square-]_n + n\,ab$$

بوليمر مشترك

تطبيق : عملية بلمرة بالتكاثف.

$$n\,HO-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\square-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + n\,H_2N-\square-NH_2 \xrightarrow{-n\,H_2O} [-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\square-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{H}{\overset{|}{N}}-\square-\overset{H}{\overset{|}{N}}-]_n$$

أداء ذاتى

يُعبر عن أحد البولى إسترات بالشكل البنائى المقابل :

$$[-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\square-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\square-O-]_n$$

(١) ما طريقة البلمرة المستخدمة فى إنتاج هذا البوليمر ؟ ....

(٢) ما الجزىء الصغير الذى يُفقد أثناء تكوين هذا البوليمر ؟ ....

(٣) استنتج الصيغة البنائية للمونومرين المستخدمين فى إنتاج هذا البوليمر بإكمال الصيغة البنائية لكل منهما.

$O-\square-O$ $C-\square-C$

....

٤ تفاعل الفينول مع الفورمالدهيد

- يتفاعل الفينول مع الفورمالدهيد فى وسط حامضى أو قاعدى لتكوين بوليمر مشترك وباستمرار عملية البلمرة بالتكاثف للبوليمر المشترك الناتج يتكون **بوليمر الباكليت**.

خطوات تكوين بوليمر الباكليت

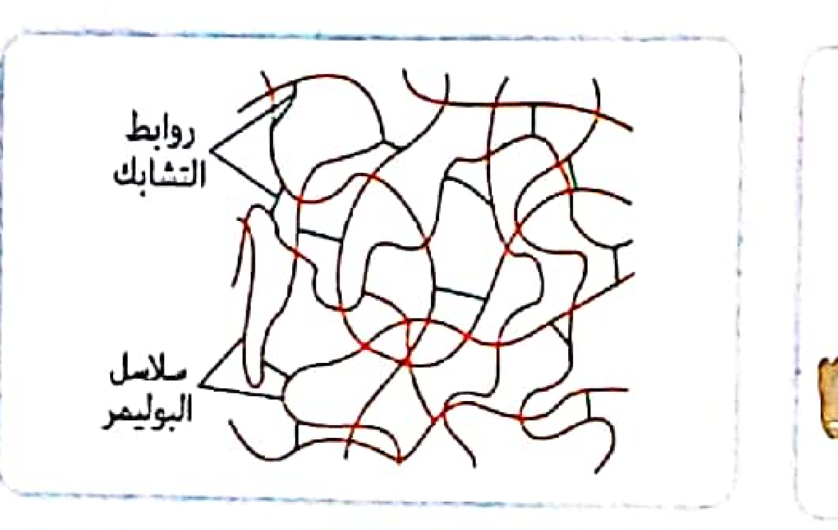
- يتفاعل كل جزىء من الفورمالدهيد مع 2 جزىء من الفينول لتكوين جزىء بوليمر مشترك مع فقد جزىء ماء.
- ترتبط جزيئات البوليمر المشترك بالتتابع لتكوين **بوليمر الباكليت**.

خصائص الباكليت

- من أنواع البلاستيك الشبكى.
- لونه بنى قاتم.
- عازل جيد للكهرباء، **لذا** يستخدم فى صناعة الأدوات الكهربية.
- يتحمل درجات الحرارة العالية، لذا يستخدم فى صناعة طفايات السجائر.



يستخدم الباكليت فى صناعة الأدوات الكهربية

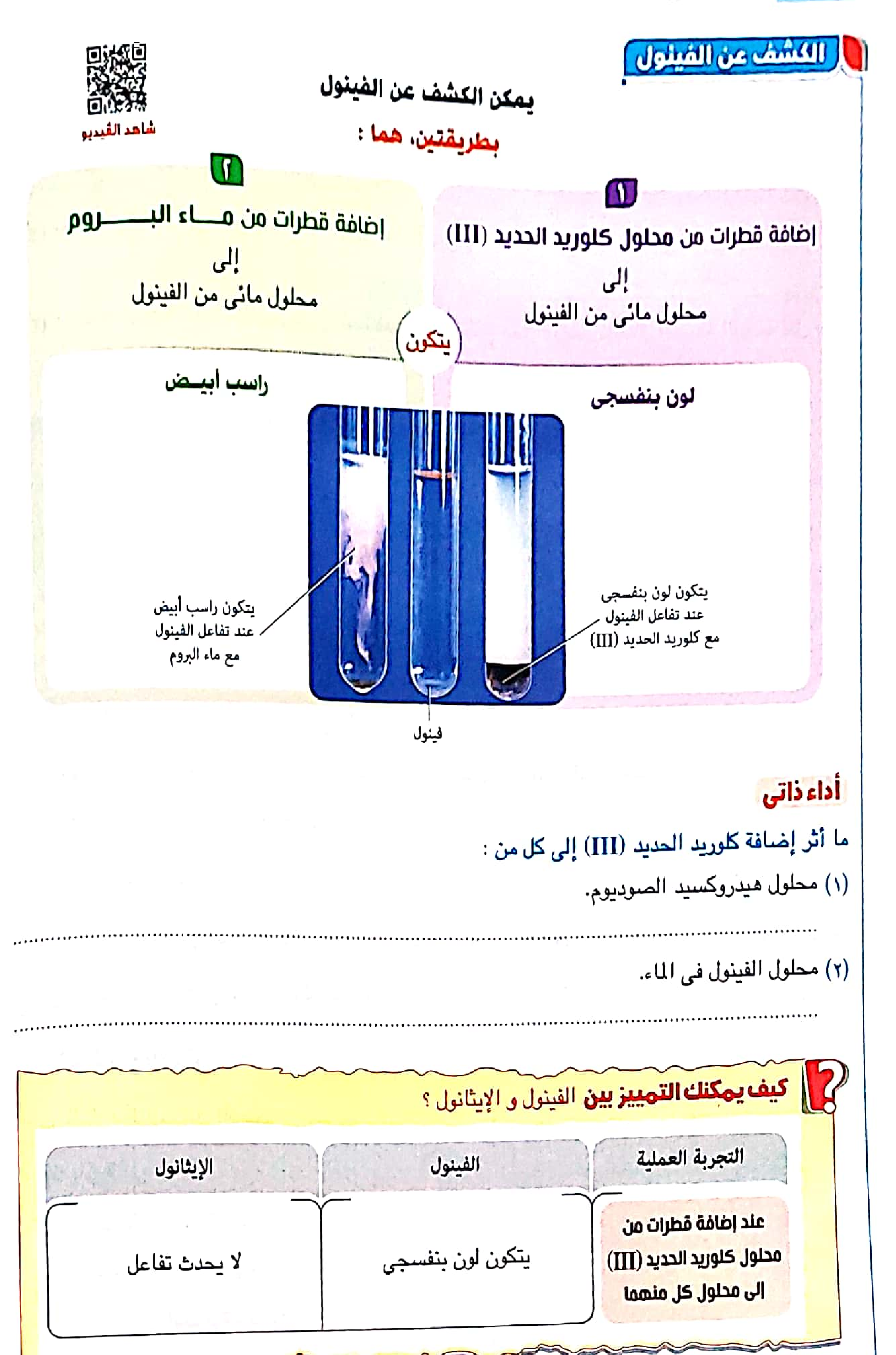


ترتبط سلاسل بوليمر الباكليت ببعضها عن طريق روابط تساهمية تعرف بروابط التشابك cross-linked (شبكة ثلاثية الأبعاد) لذا يعرف نوع هذا البوليمر بالبوليمر الشبكى

الكشف عن الفينول

يمكن الكشف عن الفينول **بطريقتين، هما :**

شاهد الفيديو



أداء ذاتى

ما أثر إضافة كلوريد الحديد (III) إلى كل من :

(١) محلول هيدروكسيد الصوديوم.

....

(٢) محلول الفينول فى الماء.

....

كيف يمكنك التمييز بين الفينول و الإيثانول ؟

التجربة العملية	الفينول	الإيثانول
عند إضافة قطرات من محلول كلوريد الحديد (III) إلى محلول كل منهما	يتكون لون بنفسجى	لا يحدث تفاعل

وفيما يلى مقارنة بين الفينول و الكحول :

	الفينول	الكحول
١ الصيغة العامة	$Ar - OH$	$R - OH$
٢ التأثير على دليل عباد الشمس	حامضى التأثير	متعادل التأثير
٣ قوة الصفة الحامضية	حلقة البنزين فى الفينول تزيد من طول الرابطة $(O - H)$ فتضعفها، مما يؤدى إلى سهولة انفصال H^+، لذا يتفاعل الفينول مع الصوديوم وهيدروكسيد الصوديوم	مجموعة الألكيل فى الكحول تقلل من طول الرابطة $(O - H)$ فتقويها، مما يؤدى إلى صعوبة انفصال H^+، لذا يتفاعل الكحول مع الصوديوم ولا يتفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم
	• وبشكل عام فإن حامضية الفينول الضعيفة أكبر من حامضية الكحول	
٤ التفاعل مع الفلزات القوية	يتفاعل مع الفلزات القوية (مثل الصوديوم) مكونًا فينوكسيد الفلز ويتصاعد غاز الهيدروجين $2Ar-OH + 2Na \longrightarrow 2ArONa + H_2$	يتفاعل مع الفلزات القوية (مثل الصوديوم) مكونًا كوكسيد الفلز ويتصاعد غاز الهيدروجين $2R-OH + 2Na \longrightarrow 2RONa + H_2$
٥ التفاعل مع القواعد القوية	يتفاعل مع القواعد القوية (مثل NaOH) مكونًا فينوكسيد الفلز و ماء $Ar-OH + NaOH \longrightarrow ArONa + H_2O$	لا يتفاعل مع القواعد القوية
٦ التفاعل مع الاحماض الهالوجينية	لا يتفاعل مع الأحماض الهالوجينية	يتفاعل مع الأحماض الهالوجينية (مثل HCl) مكونًا هاليد ألكيل و ماء $R-OH + HCl \xrightarrow{ZnCl_2} R - Cl + H_2O$

الأحماض الكربوكسيلية

- هى أكثر المواد العضوية حامضية، إلا أنها ليست أحماضًا قوية كالأحماض المعدنية مثل: HCl ، H_2SO_4 ، HNO_3 ، ....
- **المجموعة الوظيفية للأحماض الكربوكسيلية هى:** مجموعة الكربوكسيل (– COOH) وقد اشتق اسمها من كونها مجموعة مركبة من مجموعتى الكربونيل والهيدروكسيل.

$$HO-\overset{O}{\overset{||}{C}}-$$

م. هيدروكسيل (HO) — م. كربونيل (C=O) — م. كربوكسيل

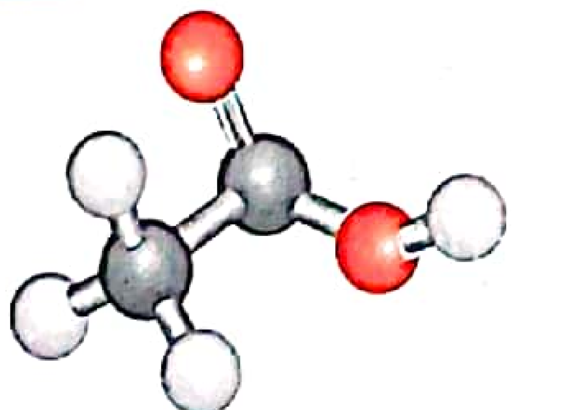
- **الأحماض الكربوكسيلية** هى مجموعة متجانسة من المركبات العضوية، تتميز بوجود مجموعة أو أكثر من مجموعات الكربوكسيل (– COOH)، وهى تعتبر مشتقات للهيدروكربونات الأليفاتية أو الأروماتية.

تصنيف الأحماض العضوية على أساس نوعها

الأحماض العضوية قد تكون:

أحماض أليفاتية	أحماض أروماتية
الصيغة العامة: R – COOH	الصيغة العامة: Ar – COOH
تتصل فيها مجموعة الكربوكسيل بمجموعة ألكيل (R) «يمكن استبدال مجموعة R بذرة H»	تتصل فيها مجموعة الكربوكسيل بمجموعة أريل (Ar)

أمثلة:



H – C(=O) – OH HCOOH حمض فورميك	CH_3 – C(=O) – OH CH_3COOH حمض أسيتيك	(C_6H_5COOH) حمض بنزويك

تصنيف الأحماض العضوية على أساس قاعدية الحمض

قاعدية الحمض هى عدد مجموعات الكربوكسيل الموجودة فى الجزىء الواحد من الحمض العضوى.

تصنف الأحماض العضوية إلى:

أحماض أحادية الكربوكسيل (أحادية القاعدية)	أحماض ثنائية الكربوكسيل (ثنائية القاعدية)
أمثلة: CH_3COOH حمض أسيتيك	أمثلة: COOH–COOH حمض أكساليك
C_6H_5COOH حمض بنزويك	$C_6H_4(COOH)_2$ حمض فثاليك
	$C_6H_4(COOH)_2$ حمض تيرفثاليك

ملحوظة

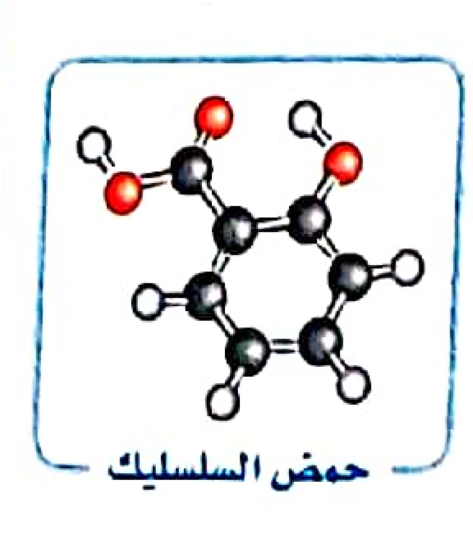
هناك أحماض عضوية تتضمن مجموعات وظيفية أخرى بالإضافة لمجموعة الكربوكسيل

مثل:

- **الأحماض الهيدروكسيلية:** تتضمن مجموعة الهيدروكسيل بالإضافة لمجموعة الكربوكسيل.
  مثل: حمض سلسليك ($C_6H_4(OH)COOH$)، حمض لاكتيك ($CH_3-CH(OH)-COOH$)
- **الأحماض الأمينية:** تتضمن مجموعة الأمينو بالإضافة لمجموعة الكربوكسيل.
  مثل: جلايسين (NH_2CH_2COOH)

ملحوظة

يسلك حمض السلسليك مسلك الحمض والفينول فى التفاعلات الكيميائية، حيث يسلك فى بعض التفاعلات كحمض لاحتوائه على مجموعة الكربوكسيل، ويسلك كفينول فى تفاعلات أخرى لاحتوائه على مجموعة الهيدروكسيل.



حمض السلسليك

* يطلق على الأحماض الأليفاتية أحادية الكربوكسيل مصطلح **الأحماض الدهنية**، لأن عدد كبير منها يوجد فى الدهون والزيوت على هيئة إسترات مع الجليسرين.

تسمية الأحماض الكربوكسيلية

التسمية الشائعة

تسمى الأحماض الكربوكسيلية عادةً بأسماء شائعة مشتقة من الاسم اللاتينى وأحيانًا الإغريقى للمصدر الذى حضرت منه

تسمية الأيوباك

يبدأ اسم الحمض بكلمة حمض يعقبها اسم الألكان منتهيًا بالخاتمة (- ويك) «أى يكون على وزن حمض ألكانويك»

◆ ويوضح الجدول الآتى التسمية الشائعة و تسمية الأيوباك لبعض الأحماض الكربوكسيلية :

الحمض الكربوكسيلى	الاسم اللاتينى للمصدر الذى حضر منه الحمض	الاسم الشائع للحمض	الألكان المقابل للحمض	تسمية الأيوباك للحمض
$H-COOH$	Formica النمل (Ant)	حمض فورميك	CH_4 ميثان	حمض ميثانويك
CH_3-COOH	Acetum الخل (Vinegar)	حمض أسيتيك (حمض خليك)	C_2H_6 إيثان	حمض إيثانويك
C_3H_7-COOH	Butyrum الزبد (Butter)	حمض بيوتيريك	C_4H_{10} بيوتان	حمض بيوتانويك
$C_{15}H_{31}-COOH$	Palma النخيل (Palm tree)	حمض بالمتيك	$C_{16}H_{34}$ هكساديكان	حمض هكساديكانويك

◆ التسمية الشائعة لحمض الميثانويك هى حمض الفورميك، لأن الحمض حضر أول مرة – عام 1670 – من تقطير النمل الأحمر المطحون واسمه باللاتينية Formica

مثال ①

اكتب تسمية الأيوباك للأحماض الكربوكسيلية التالية :

① $CH_3-CH_2-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$

② $HO-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{CH}}-CH_2-CH_3$

الحل

① حمض بيوتانويك.

② 3- ميثيل حمض بنتانويك.

مثال ②

اكتب الصيغة البنائية لمركب 5 – هيدروكسى حمض هكسانويك.

فكرة الحل

تعتمد فكرة الحل على مهارة تحليل اسم المركب، كما يتضح من المخطط المقابل، ثم تحويل ما تم استنباطه إلى رسم الصيغة البنائية من خلال عدة خطوات، كالتالى :

5 - هيدروكسى حمض هكسانويك

① يتضمن المركب مجموعة الكربوكسيل $-COOH$ الخاصة بالحمض العضوى

② أطول سلسلة كربونية (السلسلة الأساسية) تحتوى على 6 ذرات كربون

③ تتفرع مجموعة هيدروكسيل $(-OH)$ من ذرة الكربون رقم 5

	خطوات الحل	التطبيق
الخطوة الأولى	كتابة مجموعة الكربوكسيل الخاصة بالحمض العضوى وترقم ذرة كربون هذه المجموعة بالرقم 1	$HO-\overset{O}{\overset{\|}{\underset{1}{C}}}-$
الخطوة الثانية	إضافة 5 ذرات كربون أخرى إلى ذرة الكربون رقم 1 بحيث تصبح السلسلة مكونة من 6 ذرات كربون	$HO-\overset{O}{\overset{\|}{\underset{1}{C}}}-\underset{2}{C}-\underset{3}{C}-\underset{4}{C}-\underset{5}{C}-\underset{6}{C}$
الخطوة الثالثة	إضافة مجموعة هيدروكسيل $(-OH)$ على ذرة الكربون رقم 5	$HO-\overset{O}{\overset{\|}{\underset{1}{C}}}-\underset{2}{C}-\underset{3}{C}-\underset{4}{C}-\underset{5}{\underset{OH}{C}}-\underset{6}{C}$
الخطوة النهائية	إضافة ذرات هيدروجين إلى ذرات الكربون بما يكمل تكافؤها الرباعى	$HO-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-CH_2-CH_2-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3$

مثال ③

اكتب الصيغة البنائية للأحماض الكربوكسيلية التالية :

① 2- كلورو حمض إيثانويك. ② 3- ميثيل حمض بيوتانويك. ③ 3- فينيل حمض بروبانويك.

الحل

① $Cl-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$

② $CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$

③ $C_6H_5-CH_2-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$

مثال ④

ارسم الصيغة البنائية لأيزومرين من الأحماض الكربوكسيلية صيغتهما الجزيئية $C_4H_8O_2$ ، مع ذكر تسمية الأيوباك لكل منهما.

الحل

$$H-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

حمض بيوتانويك

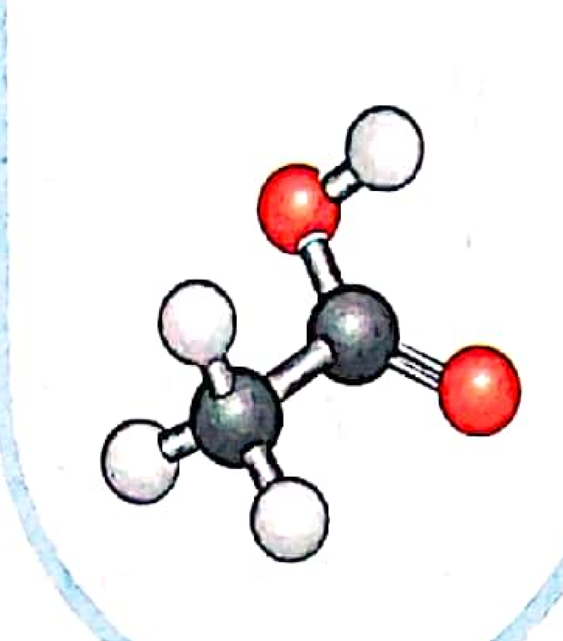
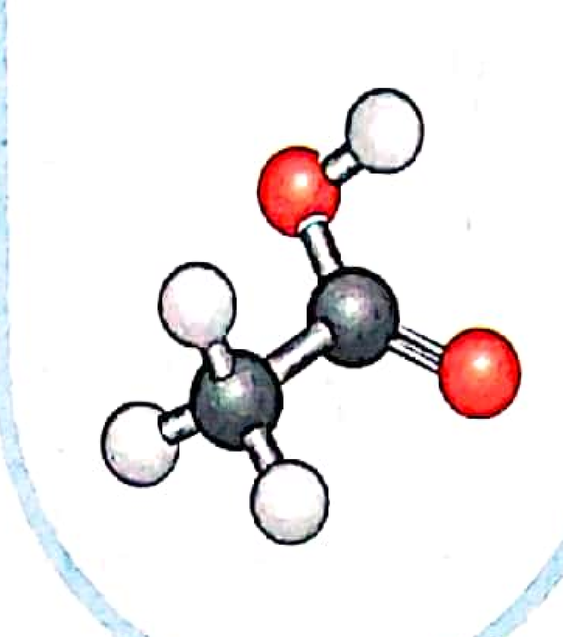
$$H-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{CH_3}{\underset{H}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

2- ميثيل حمض بروبانويك

وسوف يُكتفى من الأحماض الكربوكسيلية بدراسة

أولاً حمض الأسيتيك

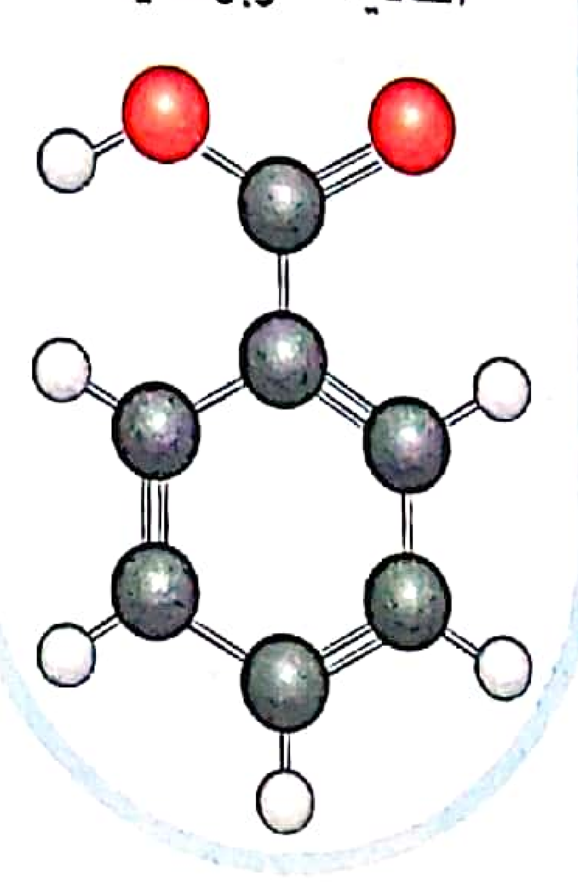
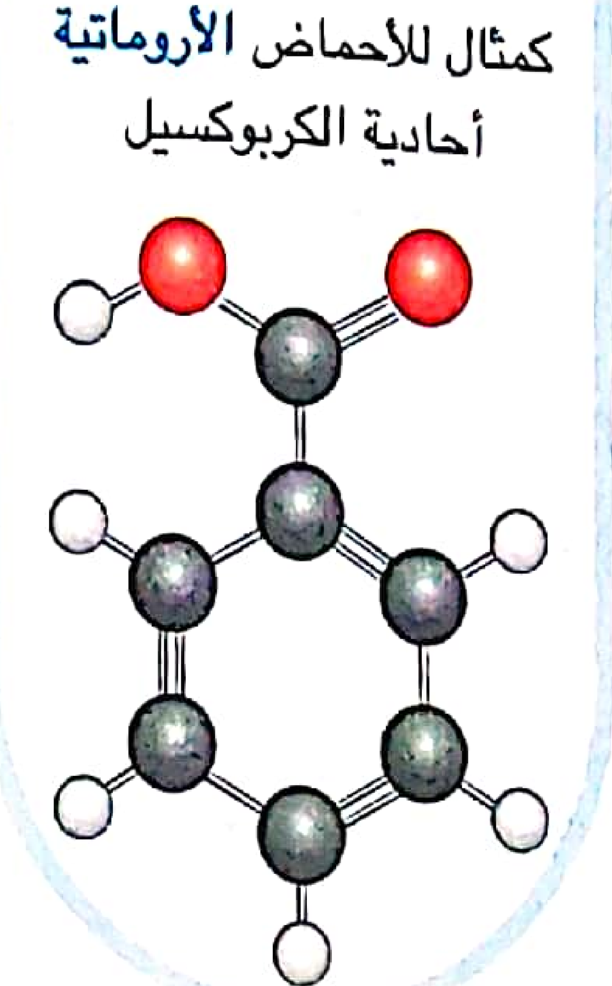
كمثال للأحماض **الأليفاتية** أحادية الكربوكسيل

CH_3COOH
حمض الأسيتيك

ثانياً حمض البنزويك

كمثال للأحماض **الأروماتية** أحادية الكربوكسيل

C_6H_5COOH
حمض البنزويك

أولاً حمض الأسيتيك (حمض الإيثانويك) CH_3COOH

طرق تحضير حمض الأسيتيك

يتم تحضيره فى الصناعة بطريقتين،

هما :

(١) الطريقة الحيوية

(٢) من الأسيتيلين

١ تحضير حمض الأسيتيك فى الصناعة بالطريقة الحيوية

يُحضر الخل (حمض أسيتيك 4%) فى مصر بأكسدة محلول مخفف من الكحول الإيثيلى بواسطة أكسچين الهواء الجوى فى وجود نوع من البكتريا تُعرف ببكتريا الخل.

٢ تحضير حمض الأسيتيك فى الصناعة من الأسيتيلين

يُحضر حمض الأسيتيك بهذه الطريقة على نطاق واسع فى الصناعة، حيث تتم عملية **هيدرة حفزية** للأسيتيلين.

ينتج الأسيتالدهيد الذى **يتأكسد** بدوره بسهولة إلى حمض الأسيتيك.

$$\underset{\text{أسيتيلين}}{H-C\equiv C-H_{(g)}} + H_2O_{(l)} \xrightarrow[HgSO_4/60^\circ C]{H_2SO_4(40\%)} \underset{\text{أسيتالدهيد}}{CH_3-CHO_{(l)}} \xrightarrow{[O]} \underset{\text{حمض أسيتيك}}{CH_3COOH_{(l)}}$$

أداء ذاتى وضح بالمعادلات الكيميائية الموزونة :

(١) الهيدرة الحفزية للإيثاين، ثم أكسدة المركب الناتج.

....

....

....

(٢) تحضير حمض بيوتانويك من الكحول المناسب.

....

....

....

الخواص العامة للأحماض الأليفاتية

تتناول الخواص العامة للأحماض الأليفاتية كل من :

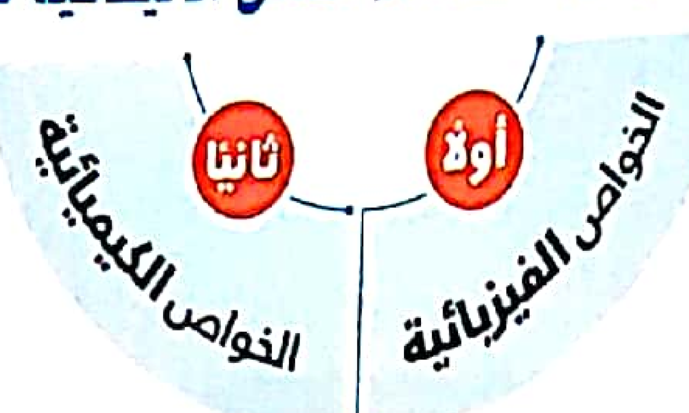
- أولاً: الخواص الفيزيائية
- ثانياً: الخواص الكيميائية

أولاً الخواص الفيزيائية للأحماض الأليفاتية

تتدرج الخواص الفيزيائية للأحماض العضوية بزيادة كتلها المولية.

وتعتمد هذه الخواص على ثلاثة عوامل، هى :

- قطبية مجموعة الكربوكسيل.
- الروابط الهيدروجينية بين جزيئات الحمض وبعضها أو بين جزيئات الحمض وجزيئات الماء.
- عدد ذرات كربون السلسلة الأساسية.



تتكون مجموعة الكربوكسيل من مجموعتى الكربونيل والهيدروكسيل القطبيتين

◂ ويمكن إيضاح ذلك بدراسة ثلاث خواص فيزيائية، هى :

١ الحالة الفيزيائية | ٢ الذوبانية فى الماء | ٣ درجة الغليان

١ الحالة الفيزيائية للأحماض الأليفاتية

◂ تتدرج الحالة الفيزيائية و الرائحة للأحماض الأليفاتية بزيادة كتلها المولية، كما يتضح من الجدول التالى :

	الأفراد الأربعة الأولى	الأفراد المتوسطة	الأفراد العليا
الحالة الفيزيائية	سوائل كاوية	سوائل زيتية القوام	صلبة
الرائحة	ذات رائحة نفاذة	كريهة الرائحة	عديمة الرائحة

٢ ذوبانية الأحماض الأليفاتية فى الماء

◂ تقل ذوبانية الأحماض الأليفاتية فى الماء بزيادة كتلها المولية، كما يتضح من الجدول التالى :

الأفراد الأربعة الأولى	الأفراد المتوسطة	الأفراد العليا
تامة الذوبان فى الماء	شحيحة الذوبان فى الماء	غير قابلة للذوبان فى الماء

◂ وترجع الذوبانية التامة للأفراد الأربعة الأولى إلى قطبيتها وقدرتها على تكوين روابط هيدروجينية مع الماء.

رابطة هيدروجينية

يرجع ذوبان حمض الأستيك فى الماء إلى تكوين روابط هيدروجينية مع الماء

أداء ذاتى

قارن بين الأفراد الأربعة الأولى فى كل من الألكانات و الأحماض الأليفاتية، من حيث :

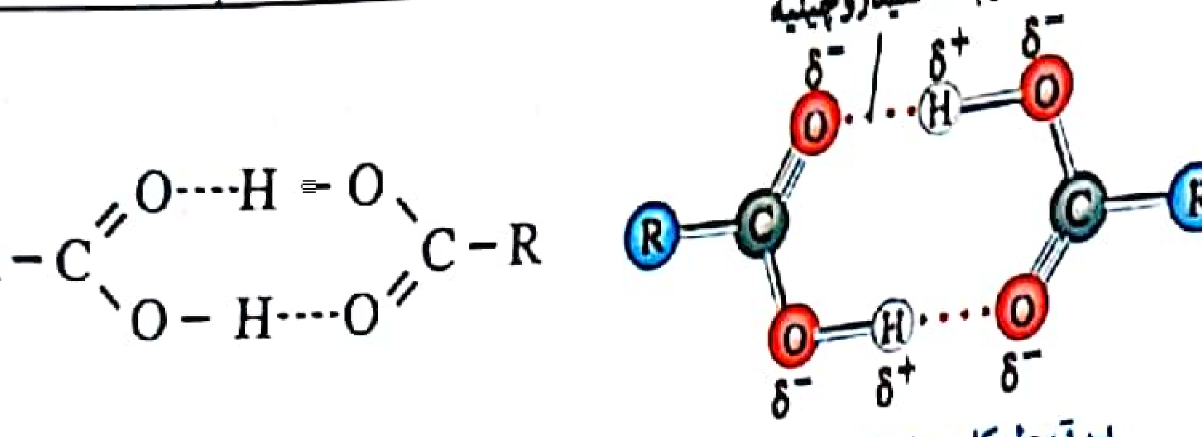
• الحالة الفيزيائية. • القطبية. • الذوبان فى الماء.

	الحالة الفيزيائية	القطبية	الذوبان فى الماء
الألكانات	....	....	....
الأحماض الأليفاتية	....	....	....

٣ درجة غليان الأحماض الأليفاتية

◂ عند مقارنة درجة غليان الحمض الكربوكسيلى بدرجة غليان الكحول المساوى له فى عدد ذرات الكربون أو فى الكتلة المولية - كما يتضح من الجدول المقابل - نجد أن درجة غليان الحمض الكربوكسيلى تكون هى الأعلى، لارتباط كل جزىء من الحمض الكربوكسيلى برابطتين هيدروجينيتين مع الجزىء الآخر وهو ما يكسبه ثباتًا بالمقارنة بالكحول الذى يرتبط كل جزيئين منه برابطة هيدروجينية واحدة.

المركبات	الكتلة المولية (g/mol)	درجة الغليان (°C)
HCOOH حمض الفورميك	46	100
C_2H_5OH الإيثانول	46	78.5
CH_3COOH حمض الأسيتيك	60	118
$CH_3CH_2CH_2OH$ 1- بروبانول	60	97.8



يرتبط كل جزيئين من الحمض الكربوكسيلى برابطتين هيدروجينيتين من خلال مجموعتى $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ و $-OH$

أداء ذاتى

رتب المركبات الآتية تنازليًا حسب قطبيتها ودرجة غليانها :

• CH_3COOH • C_2H_6 • CH_3OH

....

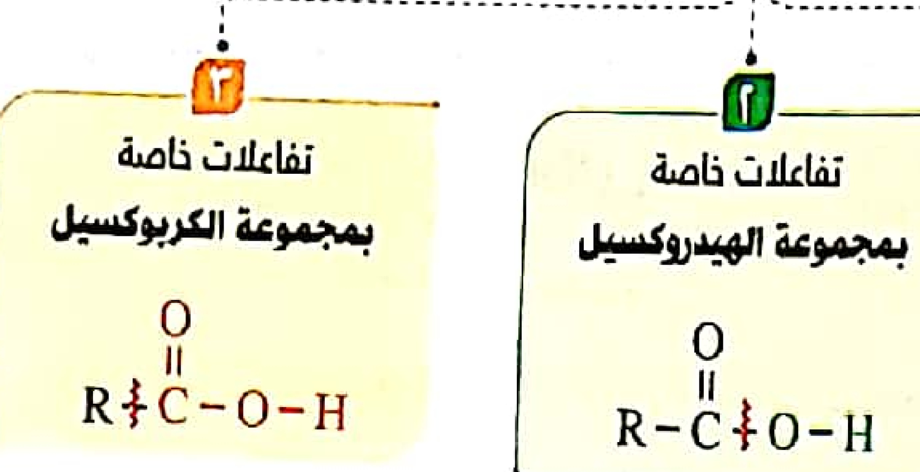
ثانيًا الخواص الكيميائية للأحماض الأليفاتية

◂ تصنف التفاعلات الكيميائية للأحماض الأليفاتية، كما يتضح من المخطط التالى :

تفاعلات الأحماض الأليفاتية

١ تفاعلات خاصة بذرة هيدروجين مجموعة الهيدروكسيل $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O\nmid H$

٢ تفاعلات خاصة بمجموعة الهيدروكسيل $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}\nmid O-H$



٣ تفاعلات خاصة بمجموعة الكربوكسيل $R\nmid\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-H$

١ تفاعلات الأحماض الأليفاتية الخاصة بذرة هيدروجين مجموعة الهيدروكسيل (تفاعلات الخاصية الحامضية)

تظهر الخاصية الحامضية فى الأحماض الأليفاتية فى تفاعلها مع :





أ تفاعل الأحماض الأليفاتية مع الفلزات

- يتفاعل حمض الأسيتيك مع الفـلـزات التى تسـبق الهيدروجين فـى سلسـلة الجهـود الكهـربية كفلـز الماغنسـيوم مكونًا ملح الحمض ويتصاعد غاز الهيدروجين.

Mg + HCl   Mg + CH_3COOH

تفاعل الماغنسيوم مع حمض الأسيتيك أضعف من تفاعله مع حمض الهيدروكلوريك

$$2CH_3COOH_{(aq)} + Mg_{(s)} \longrightarrow (CH_3COO)_2Mg_{(aq)} + H_{2(g)}$$

حمض أسيتيك   أسيتات ماغنسيوم

أداء ذاتي

أيًا من المواد الآتية لا تتفاعل مع الصوديوم ؟ مع تفسير إجابتك.

- C_2H_5OH
- CH_3OCH_3
- CH_3COOH
- C_6H_5OH

....

....

ب تفاعل الأحماض الأليفاتية مع أكاسيد الفلزات

- يتفاعل حمض الأسـيتيك مع أكاسيد الفلزات مكونًا ملح الحمض و ماء.

$$2CH_3COOH_{(aq)} + CaO_{(s)} \longrightarrow (CH_3COO)_2Ca_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

حمض أسيتيك   أسيتات كالسيوم

ج تفاعل الأحماض الأليفاتية مع هيدروكسيدات الفلزات

- يتفاعل حمض الأسـيتيك مع هيدروكسيدات الفلزات (القلويات) (تفاعل تعادل) مكونًا ملح الحمض و ماء.

$$CH_3COOH_{(aq)} + NaOH_{(aq)} \longrightarrow CH_3COONa_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

حمض أسيتيك   أسيتات صوديوم

د تفاعل الأحماض الأليفاتية مع كربونات أو بيكربونات الفلزات

- يتفاعل حمض الأسيتيك مع كربونات أو بيكربونات الفلزات مكونًا ملح الحمض و ماء ويتصاعد غاز ثانى أكسيد الكربون.

$$CH_3COOH_{(aq)} + NaHCO_{3(s)} \longrightarrow CH_3COONa_{(aq)} + H_2O_{(l)} + CO_{2(g)}$$

حمض أسيتيك   أسيتات صوديوم



تتصاعد فقاعات من غاز CO_2 عند تفاعل حمض الأسيتيك مع ملح كربونات

أداء ذاتي وضح بالمعادلات الرمزية كيفية الحصول على الميثان من حمض الإيثانويك.

....

....

....

٢ تفاعلات خاصة بمجموعة الهيدروكسيل (تفاعلات تكوين الإسترات)

- تتفاعل الأحماض الأليفاتية مع الكحولات مكونة إستر و ماء.

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + H-OR \xrightarrow[H_2SO_4]{conc} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR + H_2O$$

تطبيق تفاعل حمض الأسيتيك مع الكحول الإيثيلى لتكوين إستر أسيتات الإيثيل وماء.

$$CH_3COOH_{(l)} + C_2H_5OH_{(l)} \xrightarrow[H_2SO_4]{conc} CH_3COOC_2H_{5(aq)} + H_2O_{(l)}$$

حمض أسيتيك   إستر أسيتات الإيثيل

٣ تفاعلات خاصة بمجموعة الكربوكسيل (تفاعلات اختزال الأحماض العضوية)

- تختزل الأحماض الكربوكسيلية بواسطة الهيدروجين فى وجود عامل حفاز مثل كرومات النحاس (II) $CuCrO_4$ عند درجة حرارة $200°C$

$$CH_3COOH_{(aq)} + 2H_{2(g)} \xrightarrow[200°C]{CuCrO_4} C_2H_5OH_{(v)} + H_2O_{(v)}$$

حمض أسيتيك   كحول إيثيلى

- ويعتبر هذا التفاعل عكس تفاعل أكسدة الكحولات الأولية إلى أحماض عضوية.

أداء ذاتي

(١) وضح بالمعادلات الكيميائية كيفية :

(أ) تحويل مجموعة الكربوكسيل بمركب عضوى إلى مجموعة هيدروكسيل.

(ب) الحصول على مركب عضوى يحتوى على المجموعة الفعالة (–O–) من مركب آخر يحتوى على المجموعة الفعالة (–COOH).

(٢) أعد ترتيب الخطوات الآتية للحصول على الميثان من السكروز :

- تقطير جاف.
- تعادل.
- تخمر كحولى.
- تحلل مائى.
- أكسدة تامة.

الكشف عن حمض الأسيتيك

شاهد الفيديو

١ كشف الحامضية :

عند إضافة حمض الأسيتيك إلى ملح كربونات أو بيكربونات صوديوم، يحدث **فوران** لتصاعد غاز ثانى أكسيد الكربون الذى **يعكر** ماء الجير الرائق.

كشف الحامضية

٢ كشف الأسترة :

تتفاعل الأحماض العضوية مع الكحولات مكونة الإسترات المميزة برائحتها الزكية (روائح الزهور أو الفاكهة تبعًا لنوع الحمض والكحول).

كيف يمكنك التمييز بين حمض الإيثانويك و الإيثانول.

الكشف المعملى	حمض الإيثانويك	الإيثانول
عند إضافة كل منهما إلى ملح بيكربونات صوديوم	يحدث فوران ويتصاعد غاز CO_2 الذى يعكر ماء الجير الرائق	لا يحدث تفاعل

ثانيا حمض البنزويك C_6H_5COOH

يُحضر حمض البنزويك بأكسدة الطولوين بالهواء الجوى عند درجة حرارة $400^\circ C$ فى وجود خامس أكسيد الفانديوم V_2O_5 كعامل حفاز.

$$2\,C_6H_5CH_{3(l)} + 3O_{2(g)} \xrightarrow[400^\circ C]{V_2O_5} 2\,C_6H_5COOH_{(aq)} + 2H_2O_{(v)}$$

طولوين — حمض بنزويك

أعد ترتيب الخطوات الآتية للحصول على حمض البنزويك من الإيثاين، مع كتابة المعادلات الرمزية المعبرة عن كل خطوة :

- ألكلة.
- أكسدة.
- بلمرة ثلاثية.

الخواص العامة للأحماض الأروماتية

تتناول الخواص العامة للأحماض الأروماتية كل من :



أولا الخواص الفيزيائية للأحماض الأروماتية

عند مقارنة الأحماض الأروماتية بالأحماض الأليفاتية، نجد أن :

الأحماض الأروماتية **أقوى قليلًا** من الأحماض الأليفاتية **وأقل منها** ذوبانًا فى الماء، **وأقل منها تطايرًا**.

أداء ذاتي

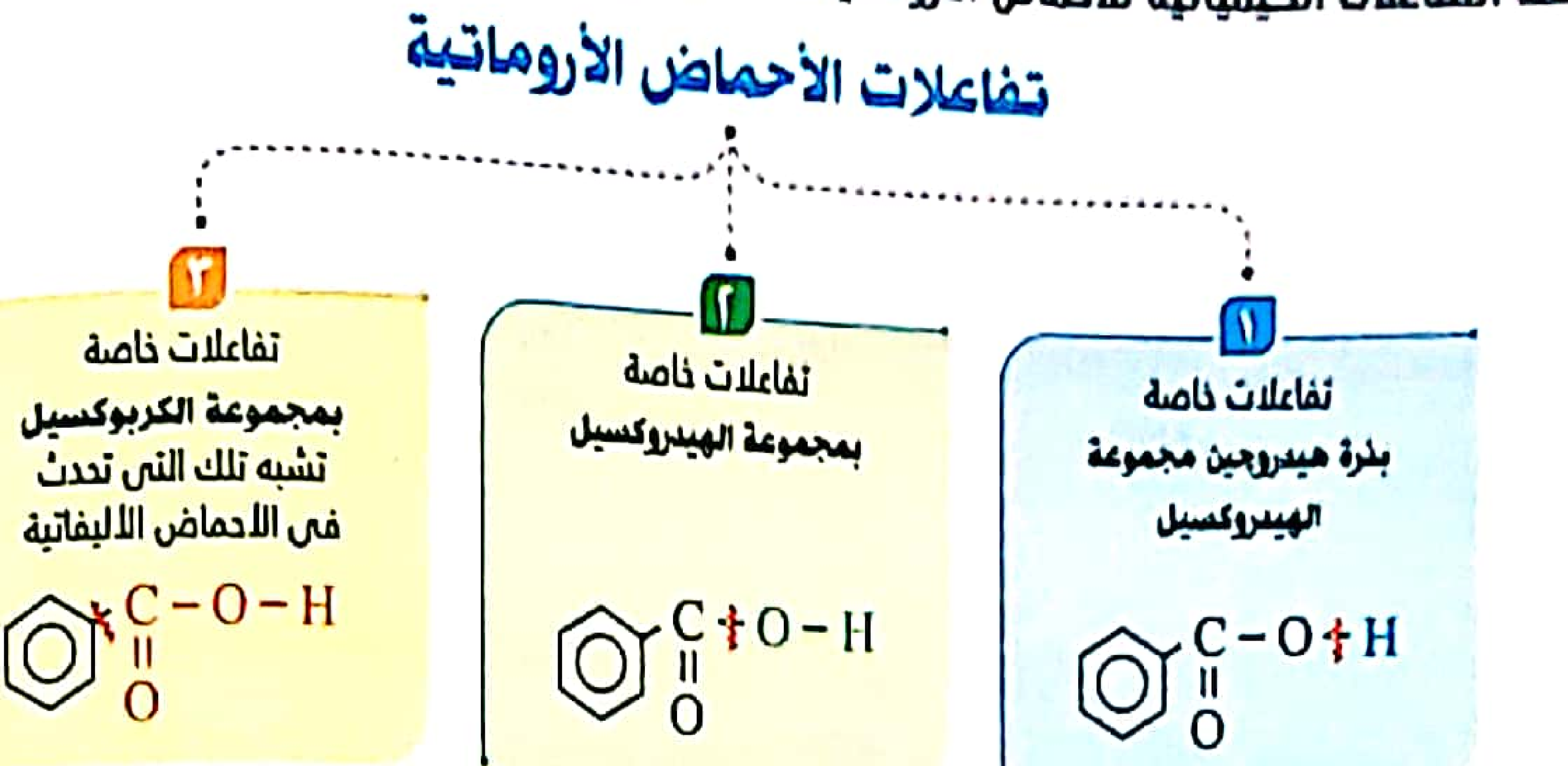
رتب المركبات الآتية تصاعديًا حسب قوة الحامضية :

- حمض الأسيتيك.
- حمض البنزويك.
- حمض الهيدروكلوريك.
- الكحول الإيثيلي.

ثانيا الخواص الكيميائية للأحماض الأروماتية

- تصنف التفاعلات الكيميائية للأحماض الأروماتية، كما يتضح من المخطط التالى :

تفاعلات الأحماض الأروماتية



١ تفاعلات الأحماض الأروماتية الخاصة بذرة هيدروجين مجموعة الهيدروكسيل (تفاعلات الخاصية الحامضية)

تظهر الخاصية الحامضية فى الأحماض الأروماتية فى تفاعلها مع :

الفلـــزات | هيدروكسيدات الفلزات | كربونات الفلزات

مكونة ملح الحمض

تفاعلات الأحماض الأروماتية مع هيدروكسيدات الفلزات

- تتفاعل الأحماض الأروماتية مع هيدروكسيدات الفلزات (تفاعل تعادل) **مكونة ملح الحمض و ماء.**

- **تطبيق** يتفاعل حمض البنزويك مع هيدروكسيد الصوديوم مكونًا ملح بنزوات الصوديوم وماء.

$$C_6H_5COOH_{(s)} + NaOH_{(aq)} \longrightarrow C_6H_5COONa_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

حمض بنزويك — بنزوات صوديوم

أداء ذاتى وضح بالمعادلات الرمزية كيفية الحصول على البنزين من الطولوين.

....

....

....

....

....

....

....

٢ تفاعلات الأحماض الأروماتية الخاصة بمجموعة الهيدروكسيل (تفاعلات تكوين الإسترات)

- تتفاعل الأحماض الأروماتية مع الكحولات مكونة **إستر و ماء.**

- **تطبيق** يتفاعل حمض البنزويك مع الكحول الإيثيلى مكونًا إستر بنزوات الإيثيل وماء.

$$C_6H_5COOH_{(s)} + C_2H_5OH_{(l)} \xrightarrow[HCl]{dry} C_6H_5COOC_2H_5{}_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

حمض بنزويك — إستر بنزوات الإيثيل

ملحوظة

لا يصلح استخدام حمض الكبريتيك المركز كمادة نازعة للماء فى تفاعل الأسترة بين حمض البنزويك مع الإيثانول.

لأنه يتفاعل مع حلقة بنزين الحمض بالاستبدال (تفاعل سلفنة).

اختبر نفسك بكتابة معادلة التفاعل

....

....

الأحماض العضوية فى حياتنا

- تتعدد صور الاستفادة من الأحماض العضوية فى حياتنا، وسوف نوضح فيما يلى الأهمية الاقتصادية لبعض الأحماض الأليفاتية والأروماتية والأمينية.

١ حمض الفورميك HCOOH

- حمض الفورميك يفرزه النمل الأحمر طبيعيًا عند دفاعه عن نفسه.

الأهمية الاقتصادية لحمض الفورميك

- يستخدم فى صناعة :
  - الصبغات.
  - العطور.
  - العقاقير.
  - المبيدات الحشرية.
  - البلاستيك.



صبغات

٢ حمض الأسيتيك CH_3COOH

- حمض الخليك النقى (100%) نفاذ الرائحة، ويسمى بحمض الخليك الثلجى، **لأنه** يتجمد على هيئة بللورات شفافة تشبه الثلج عند 16°C



بللورات حمض الخليك الثلجى

الأهمية الاقتصادية لحمض الأسيتيك

- يستخدم حمض الأسيتيك كمادة أولية هامة فى تحضير الكثير من المركبات العضوية، مثل :
  - الحرير الصناعى.
  - الصبغات.
  - المبيدات الحشرية.
  - الإضافات الغذائية.
- ويستخدم المحلول المخفف من حمض الأسيتيك (4%) فى المنازل فى صورة خل.

خيوط الحرير الصناعى (الريون)

٣ حمض البنزويك C_6H_5COOH

- حمض البنزويك لا يمتص بالجسم، **لأنه** شحيح الذوبان فى الماء. وحتى يسهل امتصاص حمض البنزويك بالجسم يتم تحويله إلى ملح صوديومى أو بوتاسيومى يذوب فى الماء.

الأهمية الاقتصادية لأملاح حمض البنزويك

- تستخدم بنزوات الصوديوم (0.1%) كمادة حافظة للأغذية المحفوظة، **لأنها** تمنع نمو الفطريات عليها.

المربى والمخللات من الأغذية المحفوظة التى يستخدم فى صناعتها بنزوات الصوديوم

٤ حمض السيتريك

- حمض السيتريك من الأحماض ثلاثية القاعدية التى توجد فى الموالح، مثل :
  - الليمون (بنسبة 5% : 7%).
  - البرتقال (بنسبة 1%).

```
        H
        |
   H  - C - COOH
        |
   HO - C - COOH
        |
   H  - C - COOH
        |
        H
```

حمض السيتريك

الأهمية الاقتصادية لحمض السيتريك

- يضاف حمض السيتريك إلى الفاكهة المجمدة، للحفاظ على لونها وطعمها.
- يستخدم حمض السيتريك فى صناعة الأغذية المحفوظة، **لأنه** يقلل من قيمة pH لها فيمنع نمو البكتيريا عليها.



يضاف حمض السيتريك إلى الأغذية المحفوظة

أداء ذاتى

ما الاسم الشائع للمركب المقابل ؟ ....

```
       H   COOH  H
       |    |    |
HOOC - C -  C ---- C - COOH
       |    |    |
       H    OH   H
```

٥ حمض اللاكتيك

- حمض اللاكتيك من الأحماض الهيدروكسيلية الأليفاتية.
- يُعرف حمض اللاكتيك باسم حمض اللبن، **لأنه** يوجد فى اللبن الزبادى بفعل الإنزيمات التى تفرزها بعض أنواع البكتيريا على سكر اللاكتوز (سكر اللبن).
- تزداد نسبة حمض اللاكتيك فى العضلات أثناء القيام بمجهود عضلى عنيف، ويؤدى تراكمه فى العضلات إلى حدوث تقلصات عضلية.

```
CH3 - CH - COOH
      |
      OH
```

حمض اللاكتيك



تراكم حمض اللاكتيك فى العضلات يسبب تقلصات عضلية

أداء ذاتى ما الاسم الكيميائى للسكر الموجود فى كل من :

(١) القصب ....

(٢) اللبن ....

٦ حمض الأسكوربيك

- يُعرف حمض الأسكوربيك باسم فيتامين C وهو من الفيتامينات التى يحتاجها الجسم بكميات قليلة، يتم توفيرها من :
  - الحمضيات (الموالح).
  - الفاكهة.
  - الخضروات مثل الفلفل الأخضر.
- يتحلل حمض الأسكوربيك بالحرارة وفعل الهواء.

أغذية غنية بفيتامين C

الأهمية الاقتصادية لحمض الأسكوربيك

- نقص حمض الأسكوربيك (فيتامين C) فى جسم الإنسان يؤدى إلى تدهور بعض الوظائف الحيوية والإصابة بمرض الأسقربوط والذى من أعراضه :
  - نزيف اللثة.
  - تورم المفاصل.



تورم المفاصل من أعراض مرض الأسقربوط

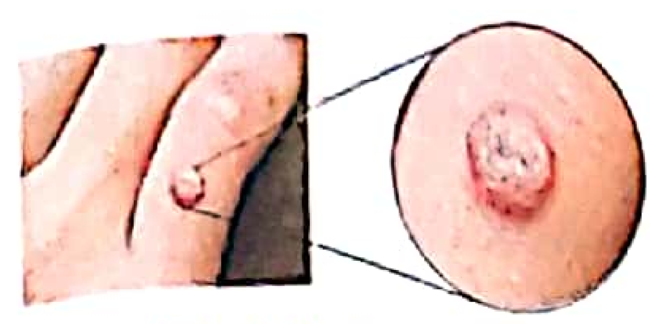
٧ حمض السلسليك

COOH
OH
حمض السلسليك

- حمض السلسليك من الأحماض الهيدروكسيلية الأروماتية.

الأهمية الاقتصادية لحمض السلسليك

- **يستخدم فى :**
  - القضاء على الثآليل الجلدية وحب الشباب.
  - تحضير مستحضرات التجميل الخاصة بالجلد.
  - لإكساب الجلد النعومة وحمايته من أشعة الشمس.
  - تحضير العقاقير مثل : الأسبرين وزيت المروخ.



يستخدم حمض السلسليك فى القضاء على الثآليل الجلدية

٨ الأحماض الأمينية

- **الأحماض الأمينية** هى مشتقات أمينية للأحماض العضوية.
- أبسط أنواع الأحماض الأمينية هو **الجلايسين** NH_2CH_2COOH ويتكون نتيجة لإحلال مجموعة أمينو $(-NH_2)$ محل **ذرة هيدروچين** مجموعة الميثيل الموجودة فى جزىء حمض الأسيتيك.
- الأحماض الأمينية الموجودة فى الطبيعة متعددة ولكن يوجد منها 20 حمضًا فقط فى البروتينات الطبيعية.
- الأحماض الأمينية الموجودة فى البروتينات تتميز جميعها بأنها من نوع **الألفا أمينو** وهى الأحماض التى تتصل فيها مجموعة الأمينو **بذرة الكربون ألفا** (α)، وهى التى تلى مجموعة الكربوكسيل مباشرة.

مجموعة كربوكسيل — حمض الأسيتيك

مجموعة أمينو — مجموعة كربوكسيل — الجلايسين

ذرة كربون — مجموعة أمينو — مجموعة كربوكسيل

نموذج حمض ألفا أمينو

الأهمية الاقتصادية للأحماض الأمينية

- تعمل كمونومرات فى تحضير البروتينات الطبيعية.

للإيضاح فقط

- تتكاثف الأحماض الأمينية عن طريق مجموعتى الكربوكسيل والأمينو مكونة البروتينات.

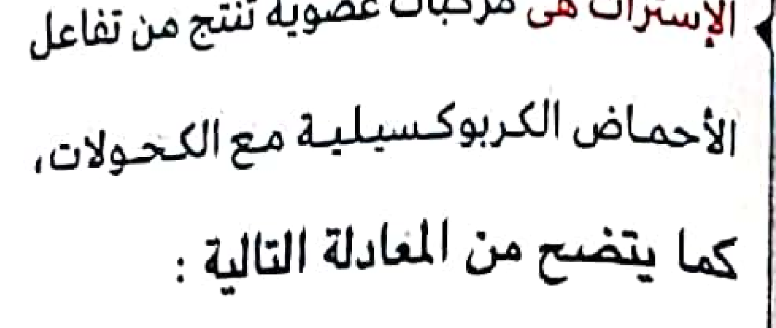
حمض أمينى (X) + حمض أمينى (Y) ⟶ ثنائى ببتيد + H_2O ماء

الإسترات

- تنتشر الإسترات بكثرة فى الطبيعة فهى توجد فى كل من المواد النباتية والحيوانية.
- تستخدم الإسترات بمفردها أو ممزوجة بمركبات طبيعية فى صناعة العطور والنكهات المختلفة.

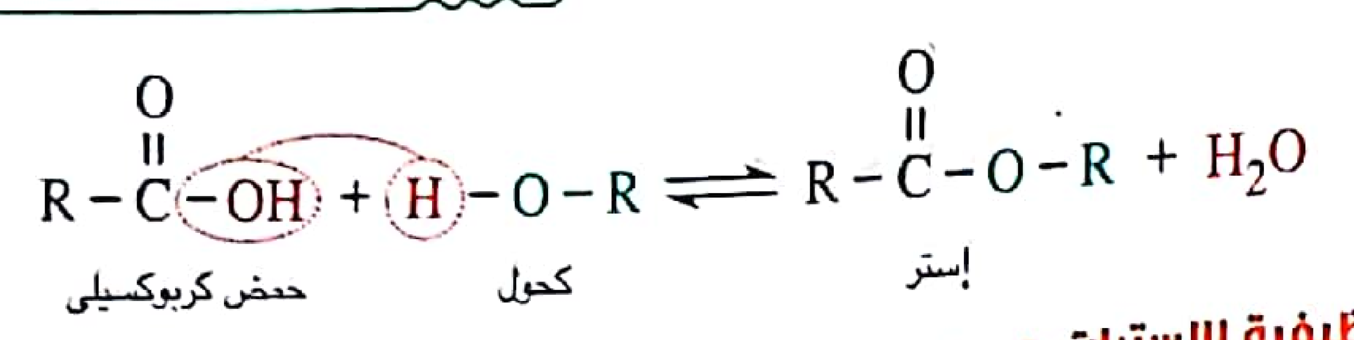
تستخدم الإسترات فى صناعة معطرات الجو

- **الإسترات** هى مركبات عضوية تنتج من تفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع الكحولات، **كما يتضح من المعادلة التالية :**



تذكر أن

تتفاعل الأحماض العضوية أو غير العضوية مع القواعد مكونة ملح وماء، لذا يتشابه تفاعل تكوين الإسترات مع تفاعل تكوين الأملاح



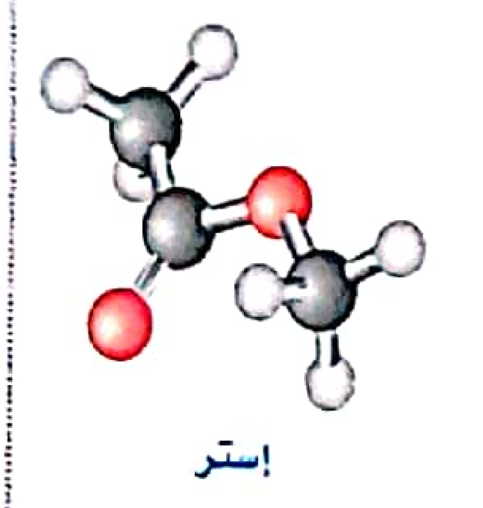
$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + H-O-R \rightleftharpoons R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-R + H_2O$$

حمض كربوكسيلى — كحول — إستر

- **المجموعة الوظيفية للإسترات هى :**

$(-COO-)$ $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-$

مجموعة الإستر



إستر

- **الصيغة العامة للإسترات هى :** $R-COO-R$

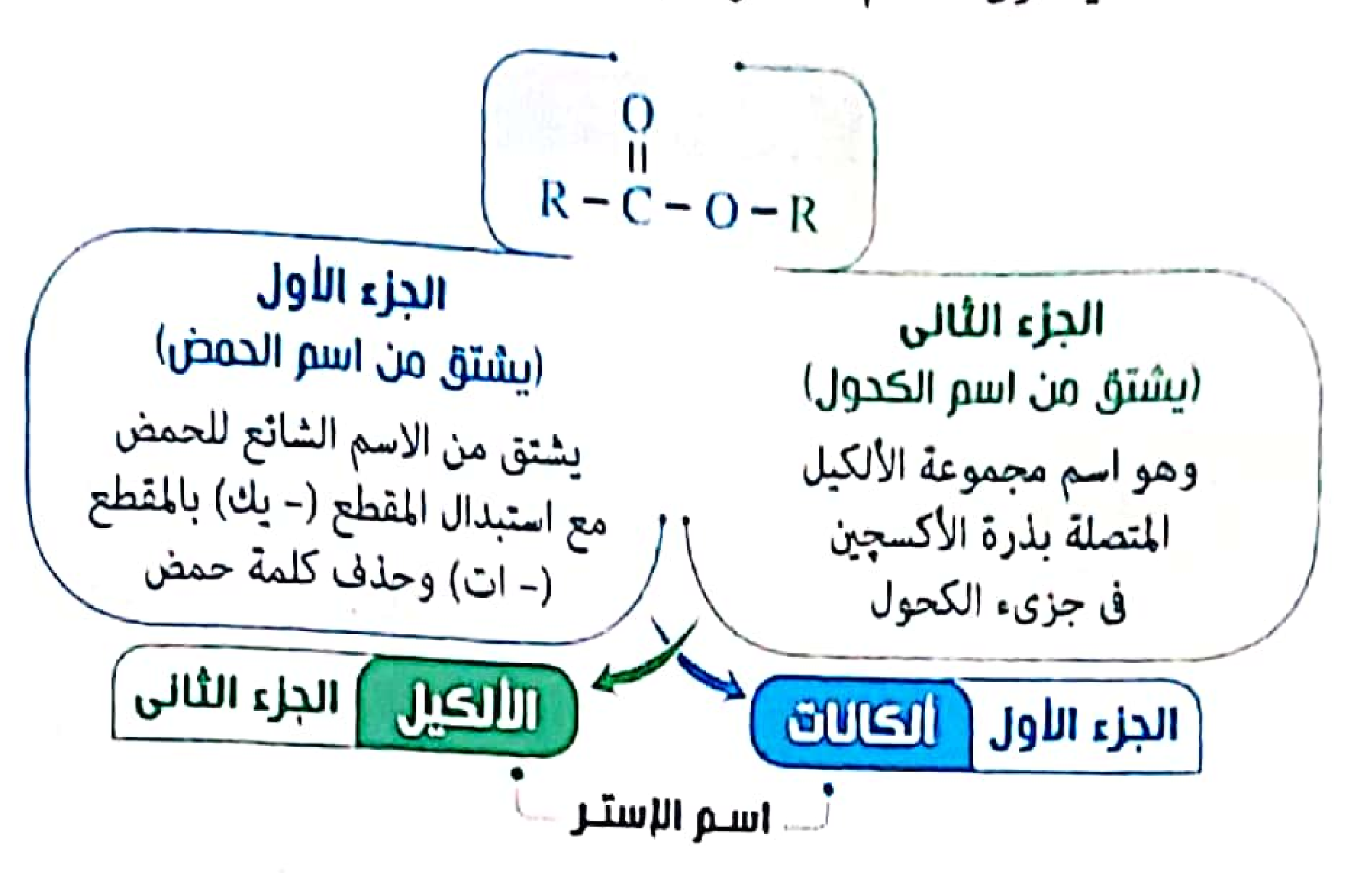
«مجموعتى R قد تكونا **ألكيل** أو **أريل**، وقد تكونا **متشابهتين** أو **مختلفتين** وقد تستبدل مجموعة R البادئة للإستر **بذرة هيدروچين**».

أداء ذاتى

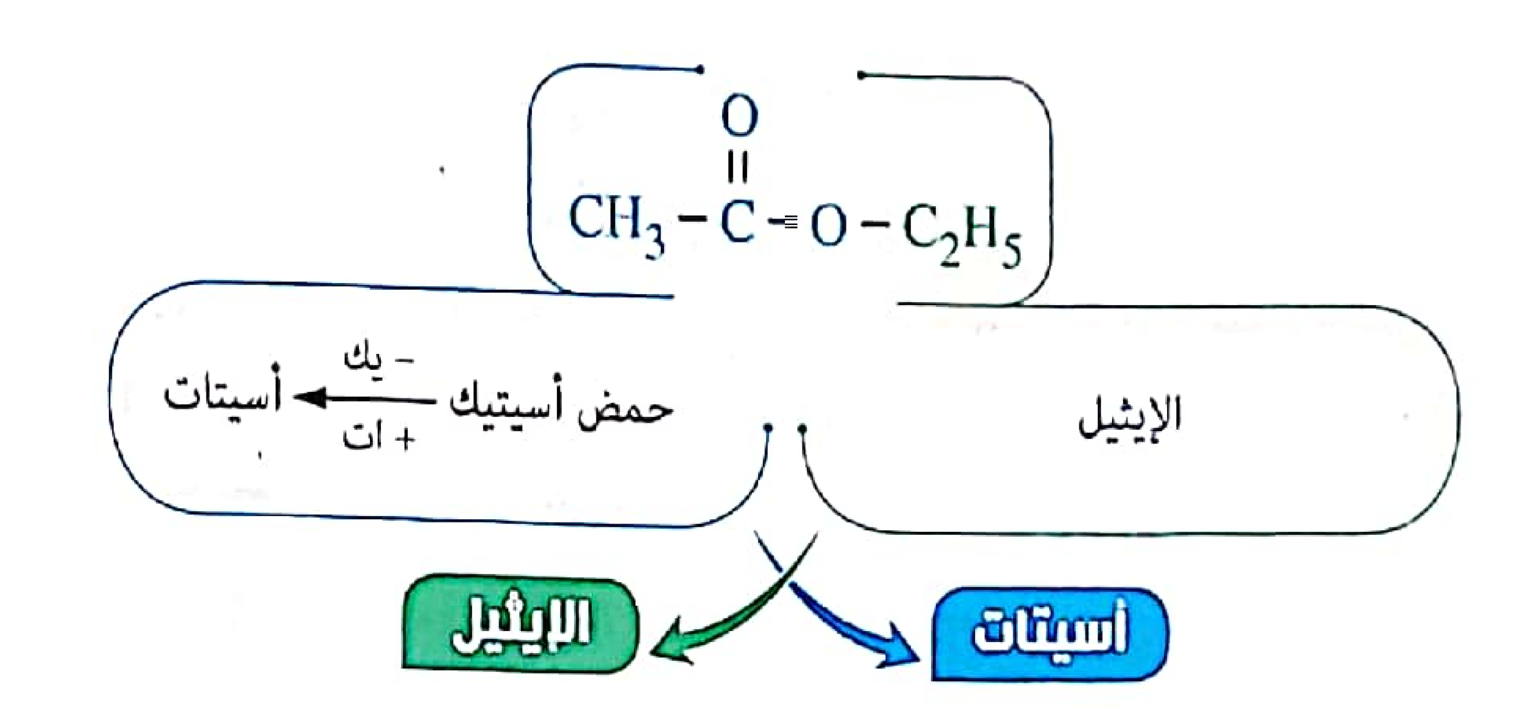
ارسم الصيغة البنائية للإستر الذى يحتوى على ذرتى كربون فقط.

التسمية الشائعة للإسترات

يتكون الاسم الشائع للإستر من جزئين، هما :



• تطبيق



مثال ١

اكتب أسماء الأحماض والكحولات المشتقة منها الإسترات الآتية، مع كتابة الاسم الشائع لكل منها :

(١) $H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_3$ (٢) $CH_3-(CH_2)_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-C_2H_5$

الحــل

	الحمض	الكحول	الإستر
١	حمض فورميك	كحول ميثيلى	فورمات الميثيل
٢	حمض بيوتيريك	كحول إيثيلى	بيوتيرات الإيثيل

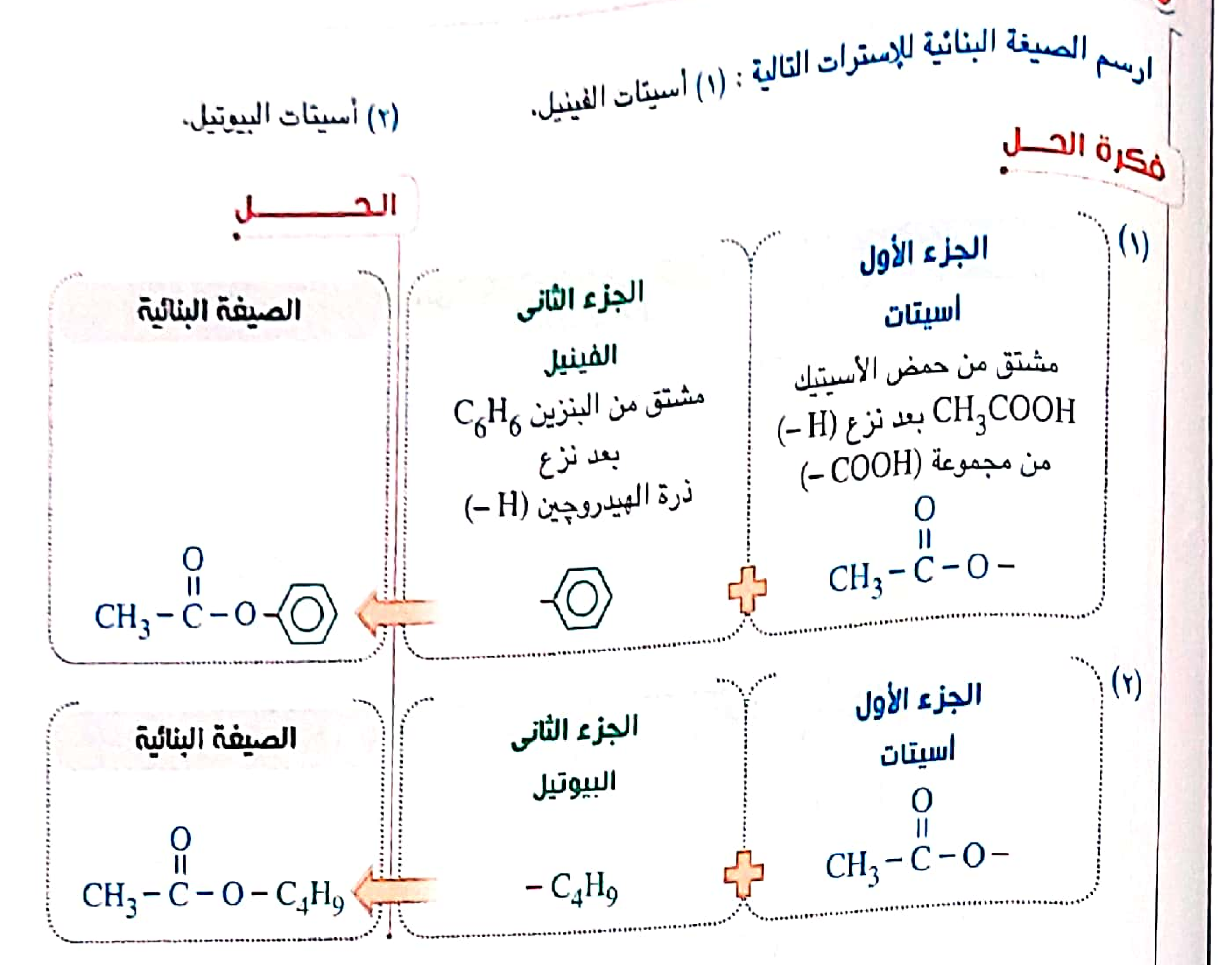


مثال ٢

ارسم الصيغة البنائية للإسترات التالية : (١) أسيتات الفينيل. (٢) أسيتات البيوتيل.

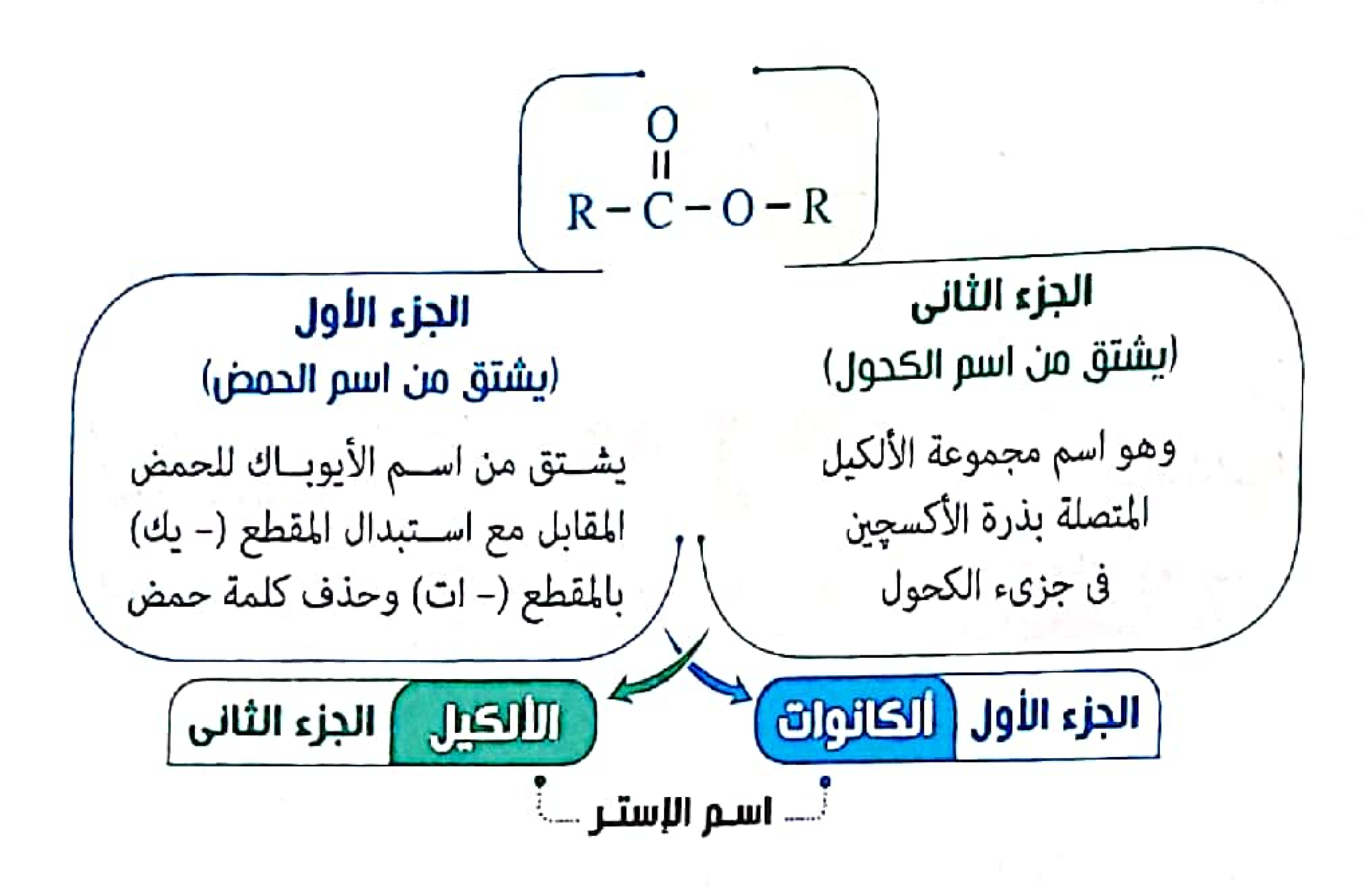
فكرة الحل

الحــل

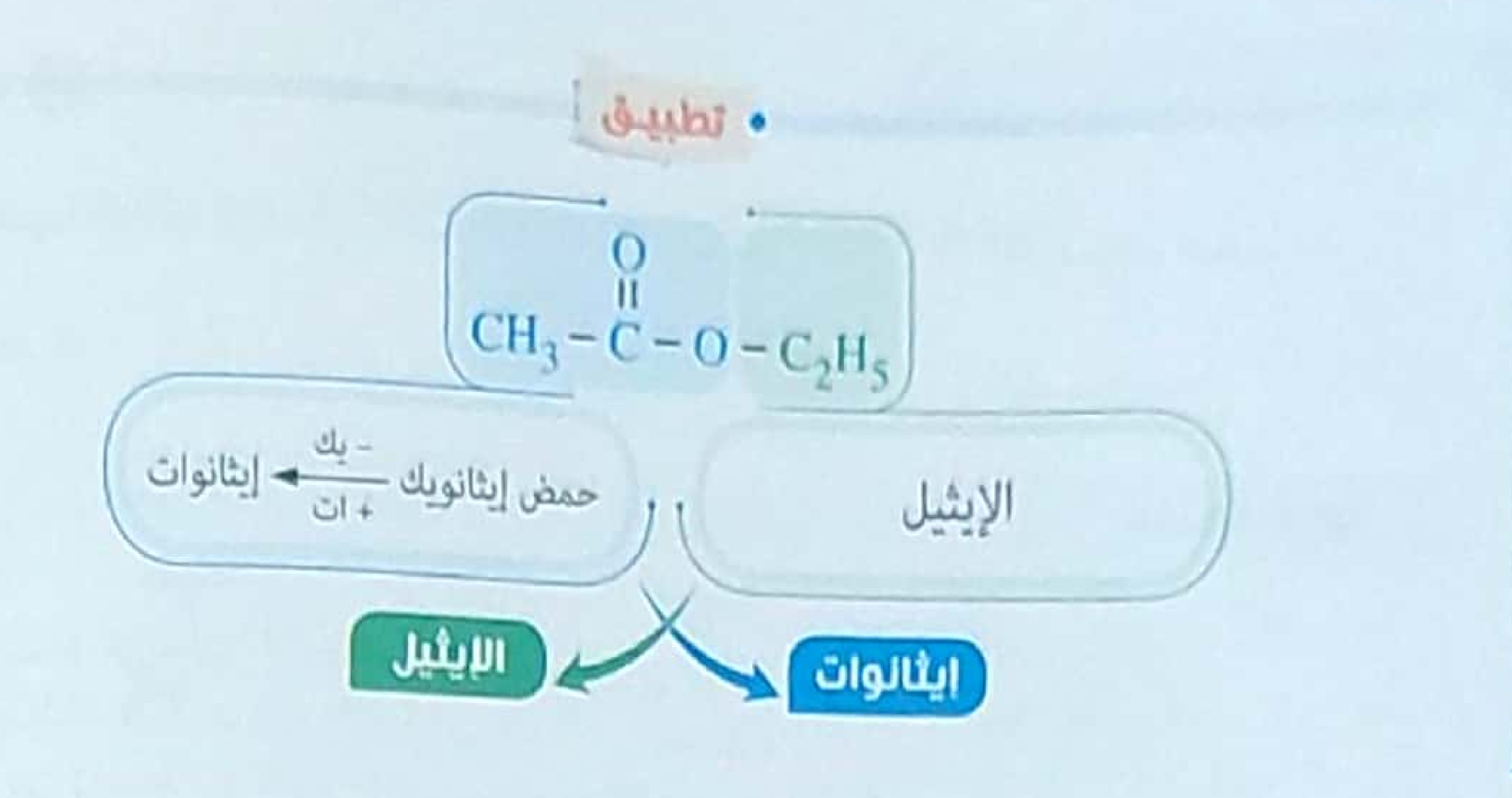


تسمية الأيوباك للإسترات

اسم الإستر حسب نظام الأيوباك يتكون من جزئين، هما :



• **تطبيق**



مثال ١

اكتب أسماء الأحماض والكحولات المشتق منها الإسترات الآتية، مع كتابة اسم كلًا منها تبعًا لنظام الأيوباك :

١	$H-COOCH_2CH_3$	٢	$C_2H_5-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-O-CH_3$
٣	$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-O-C_2H_5$	٤	$CH_3-CH_2-CH_2-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-O-C_2H_5$

الحل

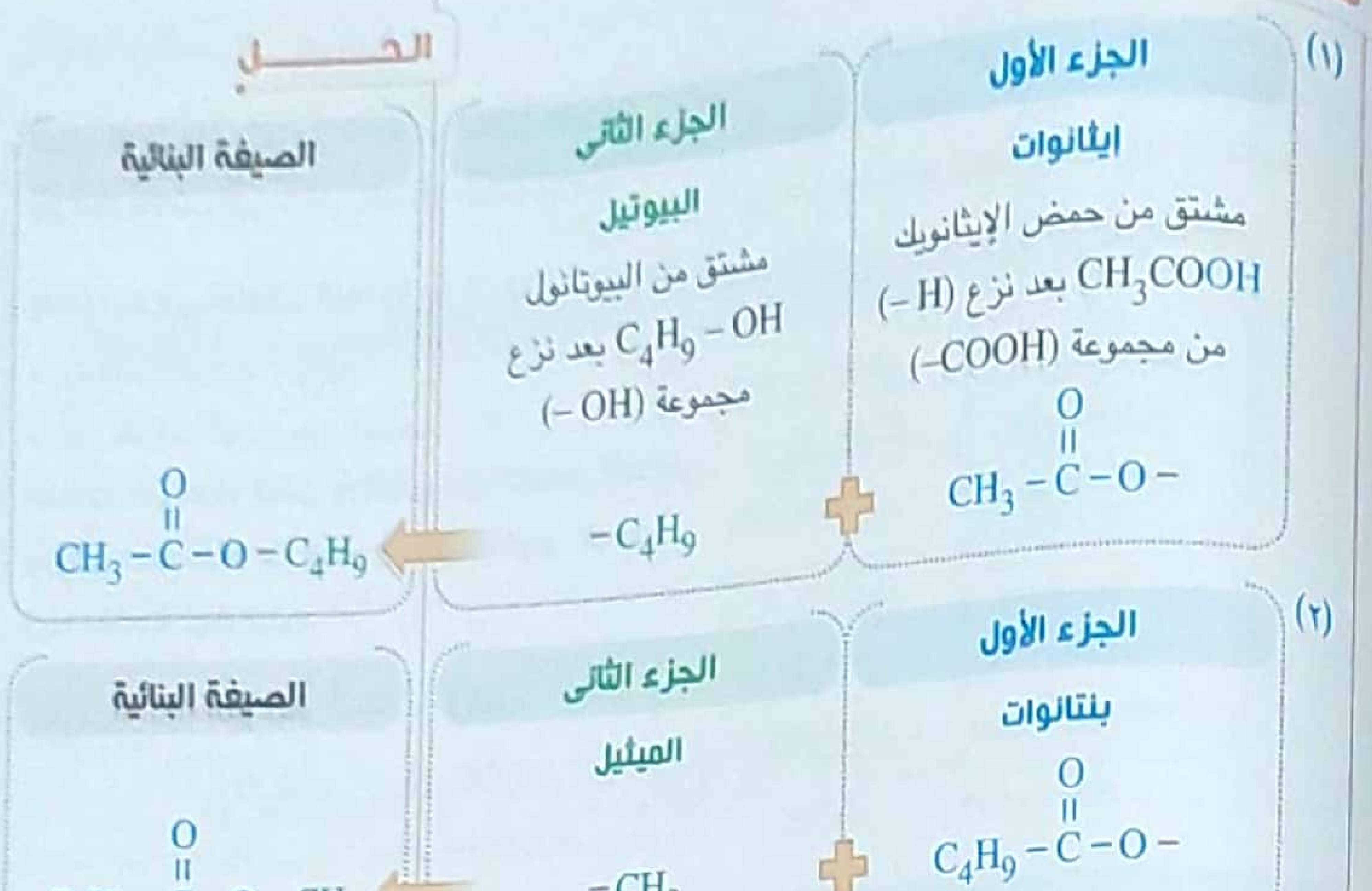
	الحمض	الكحول	الإستر
١	حمض ميثانويك	إيثانول	ميثانوات الإيثيل
٢	حمض بروبانويك	ميثانول	بروبانوات الميثيل
٣	حمض بنزويك	إيثانول	بنزوات الإيثيل
٤	حمض بيوتانويك	إيثانول	بيوتانوات الإيثيل

مثال ٢

ارسم الصيغة البنائية للإسترات التالية :

(١) إيثانوات البيوتيل. (٢) بنتانوات الميثيل. (٣) ميثانوات الهبتيل.

فكرة الحل



مثال ٣

ارسم الصيغة البنائية لأربعة أيزومرات من الإسترات لها الصيغة الجزيئية $C_5H_{10}O_2$، مع كتابة تسمية الأيوباك لكل منها.

الحل

	(١)	(٢)	(٣)	(٤)
الصيغة البنائية	$H-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-O-C_4H_9$	$CH_3-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-O-C_3H_7$	$C_2H_5-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-O-C_2H_5$	$C_3H_7-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-O-CH_3$
تسمية الأيوباك	ميثانوات البيوتيل	إيثانوات البروبيل	بروبانوات الإيثيل	بيوتانوات الميثيل

أداء ذاتي

اذكر أسماء الإسترات التى تكون أيزومرات للمركبات الآتية :

(١) بنزوات الميثيل. (٢) حمض الإيثانويك.

....

....

تحضير الإسترات صناعيًا

- تحضر الإسترات بتفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع الكحولات والتى تمثل بالمعادلة العامة المقابلة :

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-H + H-O-R \longrightarrow H-O-H + R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-R$$

حمض كربوكسيلى + كحول ← ماء + إستر

- وتستخدم فى تفاعلات الأسترة مادة نازعة للماء، مثل :
  - حمض الكبريتيك المركز.
  - غاز كلوريد الهيدروجين الجاف.

للتخلص من الماء الناتج وبالتالى منع التفاعل العكسى وزيادة معدل التفاعل الطردى (اتجاه تكوين الإستر) تبعًا لقاعدة لوشاتيليه.

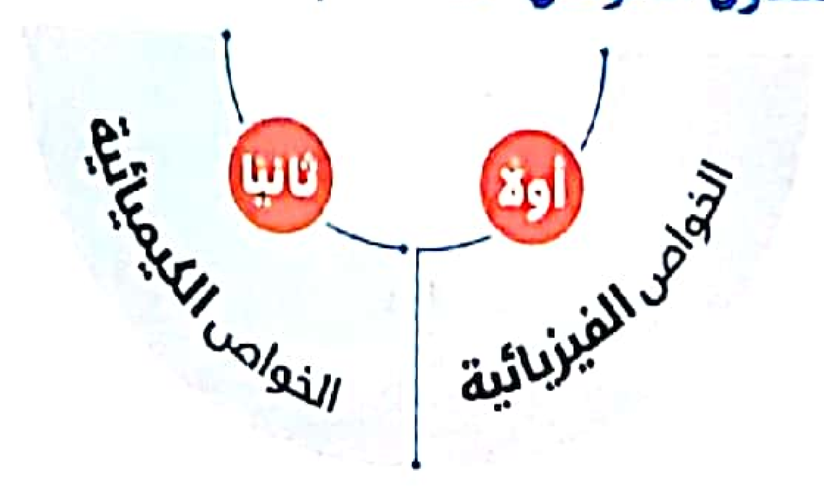
- **تطبيق** تحضير إستر أسيتات الإيثيل.

$$CH_3COOH_{(l)} + C_2H_5OH_{(l)} \xrightarrow[H_2SO_4]{conc} CH_3COOC_2H_{5(aq)} + H_2O_{(l)}$$

حمض أسيتيك + إيثانول ← إستر أسيتات إيثيل + ماء

الخواص العامة للإسترات

تتناول الخواص العامة للإسترات كل من :



أولًا الخواص الفيزيائية للإسترات

1. **الحالة الفيزيائية :** الإسترات معظمها سوائل.
2. **الرائحة :** تتميز معظم الإسترات بروائح زكية وهى التى تمد الفواكه والأزهار والزيوت العطرية برائحتها والنكهة الخاصة بها.

- الارتفاع التدريجى فى الكتلة المولية للأحماض الكربوكسيلية والكحولات المستخدمة فى تكوين الإستر يغير طبيعة الإستر من سائل ذو رائحة زكية إلى مواد صلبة شمعية عديمة الرائحة تقريبًا.
- الشموع التى يمثلها شمع النحل ما هى إلا إسترات ذات كتلة مولية مرتفعة.

شمع عسل النحل عبارة عن إستر

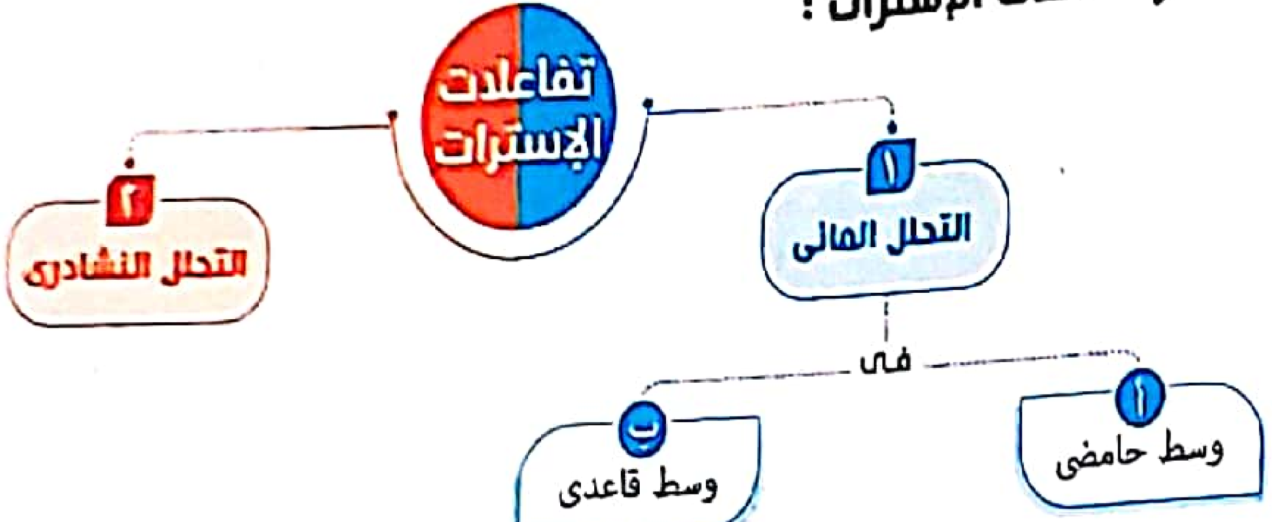
3. **درجة الغليان :**

درجة غليان الإسترات أقل بكثير من درجة غليان الأحماض الكربوكسيلية أو الكحولات المساوية لها فى الكتلة المولية، وذلك لعدم احتوائها على مجموعة الهيدروكسيل القطبية الموجودة فى كل من الأحماض الكربوكسيلية والكحولات والتى تسبب ارتباط جزيئاتها معًا بروابط هيدروجينية.

المركب	الصيغة الكيميائية	الكتلة المولية (g/mol)	درجة الغليان
حمض الإيثانويك	CH_3COOH	60	118°C
البروبانول	C_3H_7OH	60	97.8°C
فورمات الميثيل	$HCOOCH_3$	60	31.8°C
حمض البروبانويك	C_2H_5COOH	74	141°C
البيوتانول	C_4H_9OH	74	118°C
أسيتات الميثيل	CH_3COOCH_3	74	57°C

ثانيًا الخواص الكيميائية للإسترات

- تُعد الإسترات مركبات متعادلة بالرغم من اشتقاقها من الأحماض الكربوكسيلية والكحولات (التى لها صفة حامضية).
- يوضح المخطط الآتى أهم تفاعلات الإسترات :



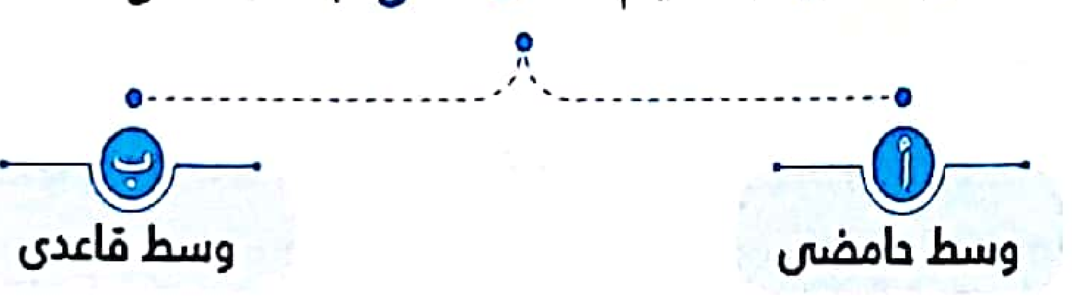
1 التحلل المائى للإسترات

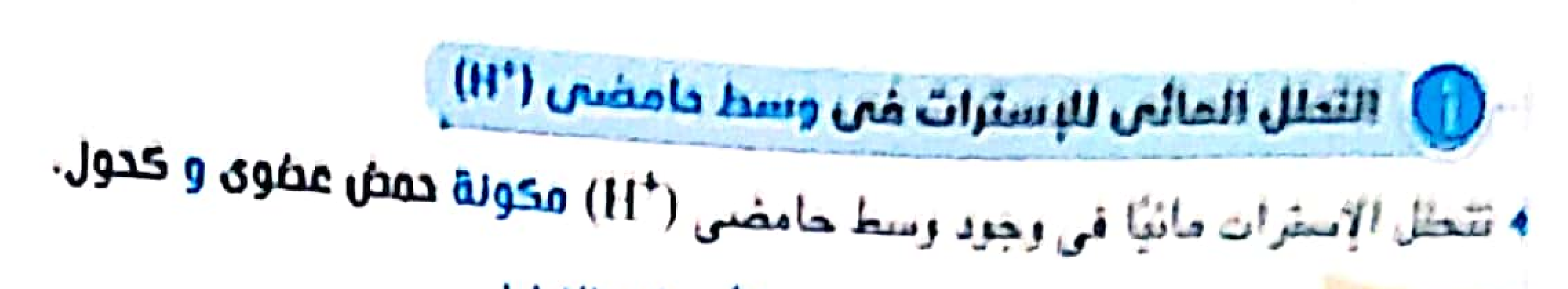
- ينتج من التحلل المائى للإستر حمض عضوى و كحول.

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR + H_2O \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + ROH$$

إستر ← حمض عضوى + كحول

- ويعتبر هذا التفاعل عكس تفاعل الأسترة، وقد يتم التحلل المائى للإسترات فى :





(أ) التحلل المائي للإسترات في وسط حامضي (H^+)

• تتحلل الإسترات مائيًا في وجود وسط حامضي (H^+) مكونة حمض عضوي و كحول.

• **تطبيق** التحلل المائي في وسط حامضي لأسيتات الإيثيل.

$$\underset{\text{إستر أسيتات الإيثيل}}{CH_3COOC_2H_{5(l)}} + H_2O_{(l)} \xrightarrow{H^+} \underset{\text{حمض الأسيتيك}}{CH_3COOH_{(aq)}} + \underset{\text{كحول إيثيلي}}{C_2H_5OH_{(l)}}$$

(ب) التحلل المائي للإسترات في وسط قاعدي

• تتحلل الإسترات مائيًا بالتسخين في وجود وسط قلوي مثل هيدروكسيد الصوديوم NaOH مكونة ملح الحمض العضوي و كحول.

• **تطبيق ①** التحلل المائي في وسط قاعدي لأسيتات الإيثيل.

$$\underset{\text{أسيتات إيثيل}}{CH_3COOC_2H_{5(l)}} + NaOH_{(aq)} \xrightarrow{\Delta} \underset{\text{أسيتات صوديوم}}{CH_3COONa_{(aq)}} + \underset{\text{إيثانول}}{C_2H_5OH_{(l)}}$$

• **تطبيق ②** التحلل المائي في وسط قاعدي لبنزوات الإيثيل.

$$\underset{\text{بنزوات إيثيل}}{C_6H_5COOC_2H_{5(l)}} + NaOH_{(aq)} \xrightarrow{\Delta} \underset{\text{بنزوات صوديوم}}{C_6H_5COONa_{(aq)}} + \underset{\text{إيثانول}}{C_2H_5OH_{(l)}}$$

أداء ذاتي وضح بالمعادلات الرمزية كيفية الحصول على الميثان من أسيتات الإيثيل.

....

....

....

....

٢ التحلل النشادري للإسترات

• هو تفاعل الإسترات مع الأمونيا لتكوين أميد الحمض الكربوكسيلي و الكحول.

• **تطبيق ①** التحلل النشادري لأسيتات الإيثيل.

$$\underset{\text{أسيتات إيثيل}}{CH_3COOC_2H_{5(l)}} + NH_{3(g)} \longrightarrow \underset{\text{أسيتاميد}}{CH_3CONH_{2(l)}} + \underset{\text{إيثانول}}{C_2H_5OH_{(l)}}$$

• **تطبيق ②** التحلل النشادري لبنزوات الإيثيل.

$$\underset{\text{بنزوات إيثيل}}{C_6H_5COOC_2H_{5(l)}} + NH_{3(g)} \longrightarrow \underset{\text{بنزاميد}}{C_6H_5CONH_{2(l)}} + \underset{\text{إيثانول}}{C_2H_5OH_{(l)}}$$

أداء ذاتي وضح بالمعادلات الرمزية :

(١) كيفية الحصول على أميد حمض عضوي من حمض أروماتي.

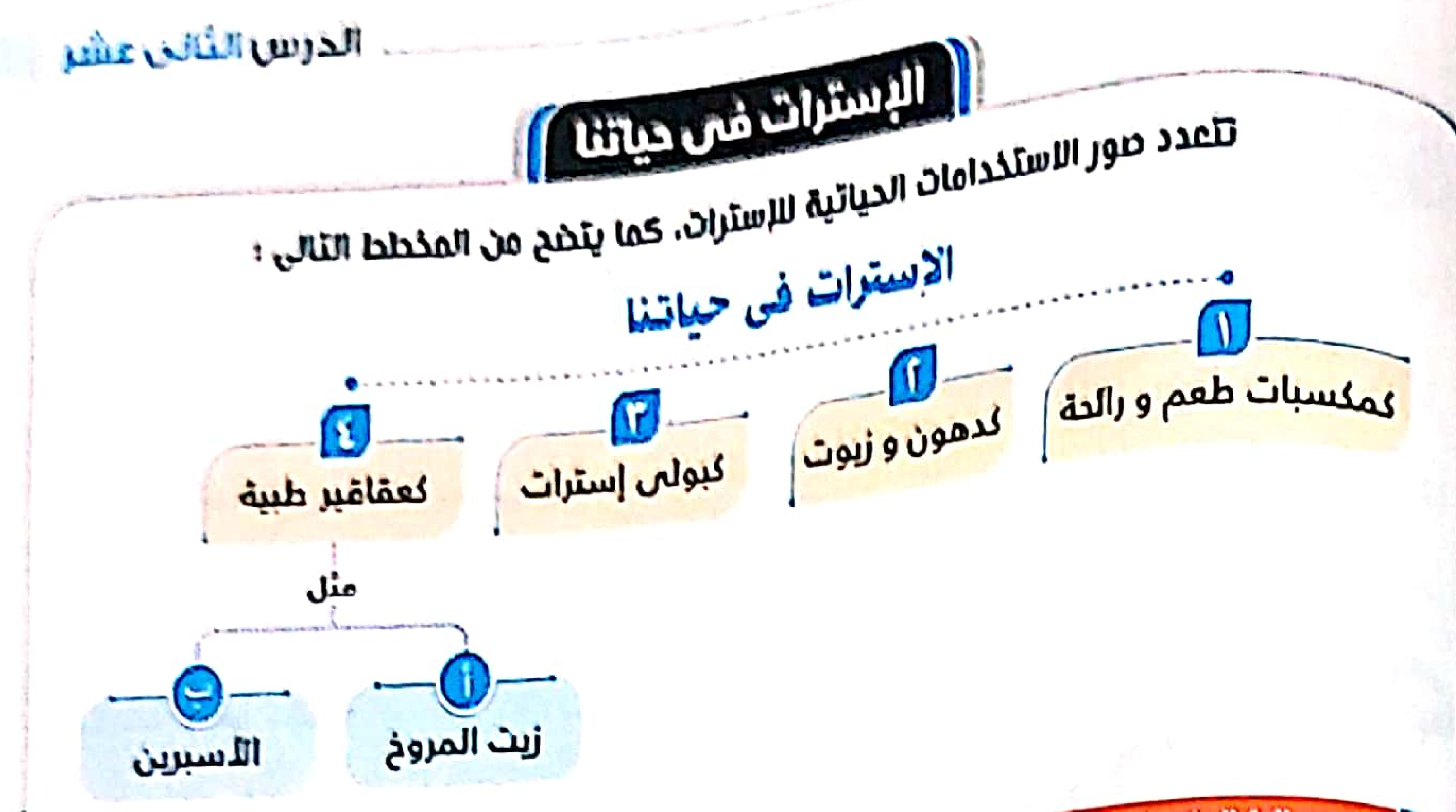
....

(٢) تفاعل التحلل النشادري لأيزومر حمض الإيثانويك.

....

الإسترات في حياتنا

تتعدد صور الاستخدامات الحياتية للإسترات، كما يتضح من المخطط التالي :

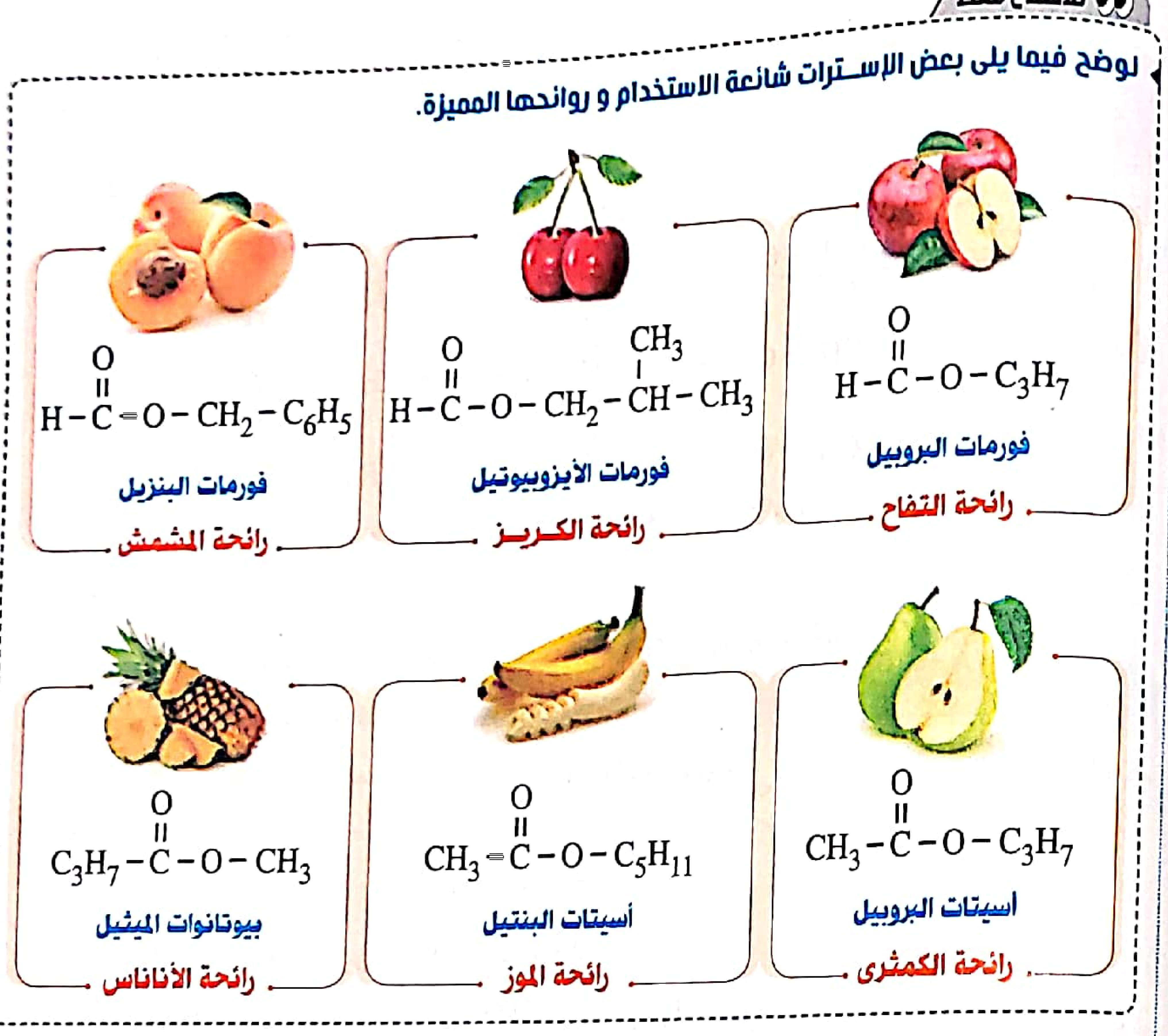


١ الإسترات كمكسبات طعم ورائحة

• تتميز الإسترات بروائح زكية جعلت منها مواد هامة في كثير من الصناعات الغذائية كمكسبات طعم ورائحة.

للاطلاع فقط

• نوضح فيما يلي بعض الإسترات شائعة الاستخدام و روائحها المميزة.



٢ الإسترات كدهون وزيوت

- الأحماض الدهنية هى أحماض أليفاتية أحادية الكربوكسيل (مشبعة فى الدهون وغير مشبعة فى الزيوت) تتفاعل مع الجليسرول مكونة إسترات.
- الأحماض العضوية المكونة للدهون والزيوت تكون أحيانًا من نوع واحد، إلا إنهـا غالبًـا تكون مختلفة، بمعنى أن السلسـلة الكربونيـة المكونة لها قد تكون :
  - قصيرة أو طويلة.
  - مشبعة أو غير مشبعة.

$CH_3(CH_2)_7\overset{H}{C}=\overset{H}{C}(CH_2)_7COOH$

جزىء حمض دهنى غير مشبع (للإيضاح فقط)

$CH_3(CH_2)_{16}COOH$

جزىء حمض دهنى مشبع (للإيضاح فقط)

- فى ضوء ما سبق يمكن تعريف الدهون والزيوت، بأنها إسترات ناتجة عن تفاعل الجليسرول مع الأحماض الدهنية وتُعرف جزيئاتها بإستر ثلاثى جليسريد.
- تُسمى جزيئات الدهون و الزيوت بثلاثى جليسريد، لأن كل جـزىء منها يتكون من تفاعل 1 جزىء من الجليسرول مع 3 جزيئات من الأحماض الدهنية.

جليسرول — حمض دهنى / حمض دهنى / حمض دهنى

ثلاثى جليسريد

- والتى يُعبر عنها بالمعادلة التالية :

$$\begin{matrix} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{matrix} + \begin{matrix} HO-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R_1 \\ HO-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R_2 \\ HO-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R_3 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R_1 \\ | \\ CH-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R_2 \\ | \\ CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R_3 \end{matrix} + 3H_2O$$

جليسرول — أحماض دهنية — إستر ثلاثى الجليسريد

التصبن

- تُعرف عملية التحلل المائى للدهون أو الزيوت فى وسط قلوى مثل هيدروكسيد البوتاسيوم KOH أو هيدروكسيـد الصوديـوم $NaOH$ لتكوين صابون وجليسرول بعملية التصبن، لأنها تُمثل الأساس الصناعى لتحضير كل من الصابون والجليسرول.

ما الفرق بين الصابون و المنظف الصناعى ؟

الصابون : ملح صوديومى لأحماض دهنية عالية.

المنظف الصناعى : ملح صوديومى لألكيل حمض بنزين السلفونيك.

٣ الإسترات كبوليمرات (البولى إسترات)

- تعمل الإسترات كمونومرات فى تحضير البولى إسترات وهى بوليمرات تنتج من عملية تكاثف مشتركة لمونومرين، أحدهما حمض ثنائى الكربوكسيل (القاعدية)، والآخر كحول ثنائى الهيدروكسيل.
- ومن أشهر البولى إسترات الداكرون.

تحضير الداكرون

- يُصنع بوليمر الداكرون من أسترة حمض التيرفثاليك مع الإيثيلين جليكول.

$$HO-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH_{(s)} + HO-CH_2-CH_2-OH_{(l)} \xrightarrow{-H_2O} HO-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2-CH_2-OH$$

حمض تيرفثاليك — إيثيلين جليكول (الكحول) — الداكرون

- وتستمر عملية التكاثف عن طريق :
  - مهاجمة مجموعة هيدروكسيل جزىء الكحول لطرف الجزىء من جهة مجموعة كربوكسيل الحمض.
  - مهاجمة مجموعة كربوكسيل جزىء الحمض لطرف الجزىء من جهة مجموعة هيدروكسيل الكحول.

وباستمرار عملية التكاثف يتكون جزىء طويل جدًا يسمى بولى إستر (بوليمر الداكرون).

استخدامات الداكرون

- نظرًا للخمول الكيميائى لبوليمر الداكرون تصنع منه :
  - أنابيب تستخدم كبدائل للشرايين التالفة.
  - صمامات القلب الصناعية.

٤ الإسترات كعقاقير طبية

- تستخدم الإسترات كمادة فعالة فى صناعة الكثير من العقاقير، مثل :



- ويسـتخدم فى تحضيـر هذين العقارين حمض السلسـليك الذى يحتوى على مجموعتى الكربوكسيل والهيدروكسيل معًا.

(أ) زيت المروخ (سلسيلات ميثيل)

تحضير زيت المروخ

- يُحضر زيت المروخ بأسترة حمض السلسليك مع الميثانول.

$$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{–C(=O)–}\boxed{\text{OH + H}}\text{–O–CH}_{3(l)} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_{(l)}\text{–C(=O)–O–CH}_3 + H_2O_{(l)}$$

حمض سلسليك (s) — ميثانول — زيت المروخ (سلسيلات ميثيل)

استخدام زيت المروخ

- يستخدم زيت المروخ كدهان موضعي لتخفيف الآلام الروماتيزمية، حيث إنه يمتص عن طريق الجلد.

Methyl Salicylate
HAREX

يستخدم زيت المروخ كدهان موضعي لتخفيف الآلام الروماتيزمية



(ب) الأسبرين (أسيتيل حمض السلسليك)

تحضير الأسبرين

- يُحضر الأسبرين بأسترة حمض السلسليك مع حمض الأسيتيك.

$$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})\text{–O}\boxed{\text{H}_{(s)}\text{ + HO}}\text{–C(=O)–CH}_{3(l)} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})\text{–O–C(=O)–CH}_{3(s)} + H_2O_{(l)}$$

حمض سلسليك — حمض أسيتيك — الأسبرين (أسيتيل حمض سلسليك)

- وجود مجموعة الأسيتيل ($-CO-CH_3$) في الأسبرين رغم أن المادة الفعالة فيه هي حمض السلسليك، يجعل الأسبرين عديم الطعم – تقريبًا – ويقلل من حموضته.

استخدام الأسبرين

- **الأسبرين من أهم العقاقير التي تُستخدم في :**
  - تخفيف آلام الصداع.
  - خفض درجة الحرارة.
  - تقليل احتمالات حدوث الأزمات القلبية، **لأنه يُقلل تجلط الدم** (يزيد من سيولة الدم).

Aspirin

الأسبرين من الإسترات

- ينصح الأطباء بتفتيت حبة الأسبرين قبل بلعها أو أخذها مذابة في الماء، لأنه يتحلل مائيًا في الجسم مكونًا حمض السلسليك وحمض الأسيتيك، وهذه الأحماض تسبب تهيج لجدار المعدة وقد تسبب قرحة للمعدة.

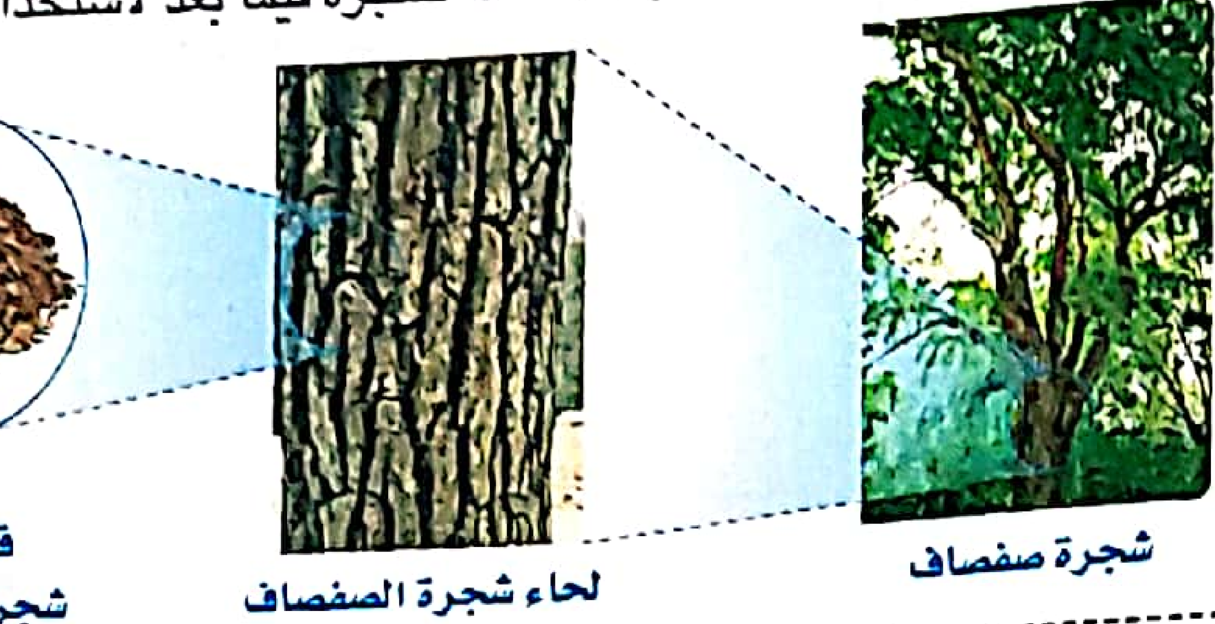
$$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})\text{–O–C(=O)–CH}_{3(s)} + H_2O_{(l)} \xrightarrow{H^+} \text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})(\text{OH})_{(aq)} + \text{CH}_3\text{–C(=O)–OH}_{(aq)}$$

الأسبرين — حمض سلسليك — حمض أسيتيك

- تُخلط بعض أنواع الأسبرين **بمادة قلوية** مثل هيدروكسيد الألومنيوم، **لمعادلة** حمضي السلسليك والأسيتيك الناتجين عن عملية التحلل المائي للأسبرين.

للاطلاع فقط

- الهنود الحمر أول من اكتشفوا أن لحاء شجرة الصفصاف القدرة على تخفيف الصداع، وقد تم استخلاص مادة حمض السلسليك من لحاء هذه الشجرة فيما بعد لاستخدامه في صناعة الأسبرين.



شجرة صفصاف — لحاء شجرة الصفصاف — قطع لحاء شجرة الصفصاف

أداء ذاتي

(١) اذكر وجه تشابه و وجه اختلاف بين الداكرون و الأسبرين.

....

....

....

....

(٢) كيف تميز عمليًا بين الأسبرين و زيت المروخ ؟

....

....

....

....

الفهرس

الموضـــوع		الصفحة
الباب 4 الكيميـاء الكهربيـــة		
الدرس الأول	من بدايـــة البـــاب. إلى ما قبل الخلايا الجلفانية وإنتاج الطاقة الكهربية.	١٦٩
الدرس الثانى	من الخلايا الجلفانية وإنتاج الطاقة الكهربية. إلى ما قبـــل الخلايـــا الإلكتـــرولـيتيـــة.	١٨٧
الدرس الثالث	من الخلايـا الإلكتروليتيـة. إلى ما قبل تطبيقات على التحليل الكهربى.	٢٠٢
الدرس الرابع	من تطبيقات على التحليل الكهربى. إلى نهايـــة البـــاب.	٢١٩
الباب 5 الكيميـاء العضوية		
الـــــدرس الأول	من بدايـــة البـــاب. إلى ما قبل الألكـــانـات.	٢٢٥
الدرس الثـانـــى	الألكانـــات.	٢٤٠
الدرس الثـالــث	الميثـــان.	٢٥٥
الدرس الـرابـــع	الألكـيـنـات (الأوليفينات).	٢٦٤
الدرس الخامـــس	الألكايـنـات (الأسيتيلينات).	٢٨٤
الدرس الســـادس	الهيدروكربونات الحلقية.	٢٩٥
الدرس الســـابع	البنزيـــن العطـــرى.	٣٠٤
الدرس الثـــامـن	مشتقات الهيدروكربونات.	٣٢٠
الدرس التاســـع	الإيثانـــول.	٣٢٩
الدرس العاشـــر	الفينـــولات.	٣٤٦
الدرس الحادى عشر	الأحمـــاض الكربوكسيليـــة.	٣٥٤
الدرس الثانى عشر	الإستـــرات.	٣٧١

تصريح وزارة التربية والتعليم رقم ١٠٤ - ١٤ - ١ - ١١٥